

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Tese de Doutorado**

**Síntese de compostos  $C_{2+}$  a partir de  $CO_2$  e  $H_2O$  aplicando  
materiais de Cu e Cu-Zn: estudos na catálise heterogênea em  
fase gasosa e eletrocatalise**

**Alisson Henrique Marques da Silva**

São Carlos – SP

Agosto de 2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Síntese de compostos  $C_{2+}$  a partir de  $CO_2$  e  $H_2O$  aplicando  
materiais de Cu e Cu-Zn: estudos na catálise heterogênea em  
fase gasosa e eletrocatalise**

**Alisson Henrique Marques da Silva**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Dr. José Mansur Assaf

Co-orientadora: Dr.<sup>a</sup> Janaina F. Gomes

São Carlos – SP

Agosto de 2020



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Alisson Henrique Marques da Silva, realizada em 25/08/2020.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (UFSCar)

Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes (UFSCar)

Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf (USP)

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli (IQSC/USP)

Profa. Dra. Amanda Cristina Garcia (UVA)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos e por ter sempre me proporcionado aquilo que é mais valioso na vida de um ser humano: saúde física e mental.

Agradeço aos meus pais, Rui e Vânia, que durante todos os anos de minha vida não mediram esforços para que eu pudesse alcançar meus sonhos mesmo tendo que renunciar os deles. Um doutorado não são apenas 4 anos. Mais de 20 anos de dedicação, aporte financeiro e apoio são necessários antes de alcançar um título de doutor. Sem vocês, isso jamais seria possível. Agradeço também aos meus irmãos, Anderson e Isa, que fizeram parte essencial dessa história e sem apoio de vocês eu não estaria aqui. Pai, mãe e irmãos, eu lhes amo incondicionalmente.

Agradeço à minha esposa, Cássia, que graças a esses 11 anos juntos eu pude me tornar um ser humano melhor. Todos os dias tenho o privilégio de estar ao seu lado e, diariamente, aprendo com você o verdadeiro sentido da vida. Você é um exemplo de pessoa que Deus generosamente colocou em meu caminho. Sou completo ao seu lado e muito das minhas conquistas pessoais e profissionais eu devo a você. Eu te amo.

Agradeço aos meus orientadores, prof. Dr. José Mansur Assaf e prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Janaina Fernandes Gomes, que nos últimos 6 anos se dedicaram intensamente para que eu pudesse me tornar um profissional melhor. Agradeço por terem acreditado em mim, apoiado mesmo nos momentos divergentes e por todo o suporte nos períodos mais difíceis durante o mestrado e o doutorado.

Agradeço ao prof. Dr. Marc Koper, que prontamente disponibilizou seu apoio e infraestrutura para que eu pudesse desenvolver parte do meu projeto em seu laboratório na Universiteit Leiden. Marc é um profissional e um ser humano incrível que tive a sorte de conhecer. Agradeço também a todos colegas da Universiteit Leiden e, em especial, ao Stefan Raaijman que desde meu primeiro dia no laboratório não mediu esforços para me ajudar. Você foi uma peça essencial no desenvolvimento do projeto.

Agradeço à prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisabete Assaf por ter generosamente disponibilizado sua infraestrutura no IQSC-USP. Agradeço também aos colegas e técnicos do laboratório pela amizade e disponibilidade em me ajudar em todos os momentos.

Agradeço ao prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez que gentilmente disponibilizou a infraestrutura de seus laboratórios no CPqMAE da UFSCar para a

realização dos primeiros passos do meu projeto de doutorado. Agradeço também a todos colegas pela disponibilidade e amizade durante meu período no laboratório.

Agradeço a todas agências de fomento que financiaram de alguma forma este projeto e, em especial agradeço à CNPq (processo número: 141482/2016-8) e CAPES (processo número: 88881.189108/2018-01) pela bolsa de doutorado e de doutorado sanduíche.

Agradeço ao PPGEQ e a todos os professores, colegas e técnicos do LabCat pela infraestrutura e amizade ao longo desses 6 anos de convivência.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste projeto.

Obrigado!

*“Se eu soubesse antes o que sei agora,  
erraria tudo exatamente igual...”  
(Humberto Gessinger)*

## RESUMO

Estratégias que buscam a reciclagem do CO<sub>2</sub> para a produção de insumos químicos são necessárias para reduzir os impactos ambientais causados por esse gás e, ao mesmo tempo, atender aos interesses industriais. Dentre as estratégias propostas, aquelas que incluem a catálise em fase gasosa e a eletrocatalise se destacam, pois através delas é possível produzir, a partir do CO<sub>2</sub>, combustíveis líquidos e outras moléculas contendo dois ou mais carbonos (compostos C<sub>2+</sub>) que são de alta aplicabilidade industrial. No sistema eletroquímico, a síntese de compostos C<sub>2+</sub> é vastamente investigada aplicando-se Cu puro e eletrodos à base de Cu (ex.: CuZn, CuAu e CuAg). Nesse sistema, aplicando-se um potencial elétrico e dispendo-se de uma solução aquosa (contendo íons condutores – solução eletrolítica) saturada com CO<sub>2</sub> e na presença de um eletrodo à base de Cu, pode-se produzir, por exemplo, eteno, etanol e propanol. Por outro lado, no sistema catalítico em fase gasosa, aplicando-se temperatura, pressão e catalisadores à base de Cu, a hidrogenação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> resulta apenas à compostos C<sub>1</sub> (metanol, CO e CH<sub>4</sub>). Muitas questões surgem acerca dessas diferenças observadas como, por exemplo, o porquê que no sistema eletrocatalítico os compostos C<sub>2+</sub> podem ser formados enquanto que no sistema catalítico em fase gasosa esses compostos não são identificados. Uma das diferenças entre ambos os sistemas é a utilização da água como fonte de H atômico no sistema eletroquímico ao passo que H<sub>2</sub> é utilizado no sistema gasoso. Visto que a água pode ter um papel importante na síntese dos compostos C<sub>2+</sub>, este trabalho teve como objetivo principal investigar a síntese de compostos C<sub>2+</sub> a partir da conversão do CO<sub>2</sub> com água aplicando-se catalisadores à base de Cu e Cu-Zn no sistema eletrocatalítico e no sistema catalítico em fase gasosa. Em relação aos resultados eletrocatalíticos, pôde-se mostrar que a distribuição dos produtos C<sub>2+</sub> foi influenciada pela área metálica exposta do eletrodo, composição do Cu-Zn e pela geometria das partículas expostas nos eletrodos. Entretanto, embora o aumento da rugosidade superficial e mudanças na composição química tenham levado a uma maior eficiência faradaica à formação de compostos C<sub>2+</sub>, a produção destas moléculas foi mais fortemente influenciada pela geometria da partícula exposta nos eletrodos. No sistema catalítico em fase gasosa, a hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água à pressão atmosférica sobre Cu puro resultou na formação de etanol (resultado não observado quando realizada a hidrogenação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>). Pela primeira vez reporta-se a possibilidade de sintetizar etanol na hidrogenação do CO<sub>2</sub> em fase gasosa, à pressão atmosférica, utilizando-se água como fonte única de hidrogênio sobre Cu puro.

A produtividade a etanol foi investigada em diferentes condições e ela se mostrou impactada pela temperatura de reação, área de Cu, geometria da partícula, estabilidade e composição do catalisador. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = Li, Na, K ou Cs) também foram investigados na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água e, por otimização quimiométrica, pôde-se mostrar que o aumento do tamanho do cátion adicionado ao catalisador é uma variável mais significativa que a temperatura na produtividade a etanol. O papel da água foi avaliado por ensaios DRIFTS e pôde-se mostrar que os números de onda referentes à adsorção de CO em sítios de Cu, apontado como um intermediário chave da reação, foi menor na presença de água que quando na presença de H<sub>2</sub>. Esse resultado indica que a ligação C-O do adsorbato ligado à superfície do metal foi enfraquecida na presença de água enquanto a ligação carbono-metal foi fortalecida e, desta forma, estes compostos são mais susceptíveis a continuar reagindo ao invés de se dessorverem como produtos de reação. Esse resultado pode explicar porque compostos C<sub>2+</sub> são observados na presença de água enquanto somente compostos C<sub>1</sub> são identificados na presença de H<sub>2</sub>. Por fim, acredita-se que os resultados obtidos neste trabalho impactam não só em estudos a nível fundamental no que se refere à hidrogenação do CO<sub>2</sub> em fase gasosa, mas também tem potencial para aplicações diretas na indústria.

## ABSTRACT

Strategies aimed at recycling of CO<sub>2</sub> in producing chemicals and fuels are needed to reduce the environmental impacts caused by this gas and attend the industrial interests. Among the all applied strategies, we highlight those that include gas-phase catalysis and electrocatalysis. Through catalysis and electrocatalysis it is possible to produce chemicals with high industrial applicability, such as liquid fuels and other molecules containing two or more carbons (C<sub>2+</sub> compounds) from CO<sub>2</sub>. In the electrochemical system, the synthesis of C<sub>2+</sub> compounds are extensively investigated by applying pure Cu and Cu-based electrodes (eg CuZn, CuAu and CuAg). In this system, applying an electric potential and providing up of an CO<sub>2</sub>-saturated aqueous solution (containing ion conductors - electrolyte), Cu-based electrode can be produced, among others, ethylene, ethanol, and propanol. On the other hand, in the gas phase catalytic system, applying temperature, pressure and Cu-based catalysts, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> results only in C<sub>1</sub> compounds (methanol, CO, and CH<sub>4</sub>). Many questions arise about these differences, such as the why in the electrocatalytic system C<sub>2+</sub> compounds can be formed while in the gas phase catalytic system these compounds are not identified. One of the differences between both systems is the use of water as a source of atomic H in the electrochemical system whereas H<sub>2</sub> is used in the gaseous system. Since water can play an important role in the synthesis of C<sub>2+</sub> compounds, this work aimed investigate the synthesis of C<sub>2+</sub> compounds from CO<sub>2</sub> with water by applying Cu and Cu-Zn based catalysts in the electrocatalytic and gas phase catalytic systems. Regarding the electrocatalytic results, it was possible to show that the distribution of C<sub>2+</sub> products was influenced by the surface metallic area of the electrode, the composition of Cu-Zn and by the geometry of the particles exposed in the electrodes. However, although the increase in surface roughness and changes in chemical composition have led to a higher faradaic efficiency for C<sub>2+</sub> compounds, the production of these molecules was more strongly influenced by the nanoparticle geometry exposed in the electrodes. In the gas-phase catalytic system, CO<sub>2</sub> hydrogenation with water steam at atmospheric pressure over pure Cu resulted in the formation of ethanol (a result not observed when the CO<sub>2</sub> hydrogenation with H<sub>2</sub> was performed). For the first time, it is reported the possibility of synthesizing ethanol at atmospheric pressure in the CO<sub>2</sub> hydrogenation in gas-phase using water as unique source of hydrogen. The ethanol productivity was investigated under different conditions and it was shown to be impacted

by the reaction temperature, Cu surface area, particle geometry, stability, and catalyst composition. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = Li, Na, K or Cs) were also investigated in the CO<sub>2</sub> hydrogenation with water steam and, by chemometric optimization, it was possible to show that the increase in size of the cation added to the catalyst is a more significant variable than the temperature in ethanol productivity. The role of water was evaluated by DRIFTS tests and it was possible to show that the wavenumbers referring to the adsorption of CO at Cu sites, pointed out as a key intermediary of the reaction, was lower in the presence of water than when in the presence of H<sub>2</sub>. This result suggest that the C-O bond of the adsorbate attached to the metal surface has been weakened in the presence of water while the carbon-metal bond has been strengthened. Therefore, these compounds are more likely to continue reacting rather than desorbing as reaction products. This result may explain why C<sub>2+</sub> compounds are observed in the presence of water while only C<sub>1</sub> compounds are identified in the presence of H<sub>2</sub>. Finally, it is believed that the results obtained in this work have an impact not only on studies at a fundamental level with regard to the hydrogenation of CO<sub>2</sub> in gas-phase, but also have the potential for direct applications in industry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Molécula de glicose .....	2
<b>Figura 2.</b> Caminho de uma reação na ausência (curva em preto) e na presença (curva em vermelho) de um catalisador. ....	3
<b>Figura 3.</b> Célula eletroquímica de três eletrodos. ....	11
<b>Figura 4.</b> Efeito da concentração de moléculas de água próximas à superfície do eletrodo, promovido pela presença de cátions com tamanhos distintos. ....	17
<b>Figura 5.</b> Possíveis mecanismos para a formação de compostos C <sub>1</sub> e C <sub>2</sub> a partir da redução do CO <sub>2</sub> sobre eletrodos de Cu, propostos na literatura e sumarizados por Nitopi et al., 2019. ....	19
<b>Figura 6.</b> (a) Representação esquemática do mecanismo proposto de formação do C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> em nanodímeros de Ag/Cu, em que o CO <sub>2</sub> é reduzido a CO nos sítios de Ag e, por spillover ou adsorção sequencial, é transferido para os sítios de Cu para a redução a C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , e representação esquemática do efeito eletrônico causado pela transferência de carga na interface metálica entre Ag e Cu que os conecta intimamente. (b) Desempenho dos diferentes materiais em termos da eficiência faradaica para a produção de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , em -1,1 V vs ERH. ....	24
<b>Figura 7.</b> (a) Representação esquemática do mecanismo proposto de formação de álcoois em um eletrodo bimetálico de Au/Cu. (b) Eficiência de corrente e densidade de corrente parcial para a formação de álcoois em Cu, Au e em material bimetálico de Au/Cu. ....	25
<b>Figura 8.</b> (a) Eficiências faradaicas para a síntese de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> em Cu, em uma mistura física de Cu/Zn e em uma liga de Cu <sub>4</sub> Zn <sub>1</sub> . (b) Representação esquemática do mecanismo de redução catalítica do CO <sub>2</sub> na superfície metálica de uma liga de CuZn. ....	26
<b>Figura 9.</b> Mecanismo proposto para a redução de CO <sub>2</sub> a etanol em um material bimetálico de Cu <sub>x</sub> Zn em 0,1 M KHCO <sub>3</sub> . ....	27
<b>Figura 10.</b> Eficiência faradaica para a formação de etanol e razão entre as eficiências faradaicas para produção de etanol e etileno em eletrocatalisadores de Cu <sub>x</sub> Zn em função do teor de Zn nos materiais. Valores tomados em -1,05 V vs ERH. ....	27
<b>Figura 11.</b> Esquema representativo da conversão de CO <sub>2</sub> a CO, CH <sub>4</sub> e CH <sub>3</sub> OH por dois caminhos distintos: “rota RWGS+hidroCO” e “rota do formiato”. ....	30
<b>Figura 12.</b> Energia potencial de superfície para a síntese de metanol. ....	32
<b>Figura 13.</b> Diagrama de energia potencial para a hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol. ....	34

<b>Figura 14.</b> Diagrama de energia potencial para a hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol. ....	35
<b>Figura 15.</b> Rota para síntese de etanol a partir do CO <sub>2</sub> .....	37
<b>Figura 16.</b> Mecanismo de formação de etanol a partir da homologação do metanol. ...	38
<b>Figura 17.</b> Mecanismo de hidrogenação de CO <sub>2</sub> a hidrocarbonetos em catalisadores de Fe-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	39
<b>Figura 18.</b> Esquema da linha de reação aplicada para a hidrogenação de CO <sub>2</sub> com vapor de água. ....	57
<b>Figura 19.</b> Difratomogramas de raios-X dos eletrodos de (a) Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> e (b) Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> . Os números subscritos representam a composição atômica do material. O perfil em vermelho refere-se ao difratograma padrão de Cu metálico (PDF-1241) e as linhas tracejadas servem de guia aos olhos.....	61
<b>Figura 20.</b> Voltamograma cíclico do eletrodo de Cu em solução de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> , obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	62
<b>Figura 21.</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> , (b) Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> , (c) Cu e (d) Zn em NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> , obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> .....	64
<b>Figura 22.</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) CuOD, (b) Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD e (c) Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> OD em uma solução de KHCO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> e KCl 4 mmol L <sup>-1</sup> , obtidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s <sup>-1</sup> .....	66
<b>Figura 23.</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CuOD em NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> , obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	67
<b>Figura 24.</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD e (b) Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> OD em NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> , obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	68
<b>Figura 25.</b> Densidades de corrente versus potencial em diferentes velocidades de varredura para Cu (a) e Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD <sub>2</sub> (c) em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Densidades de corrente capacitiva versus velocidade de varredura para (b) Cu e (d) Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD <sub>2</sub> .....	69
<b>Figura 26.</b> Imagens de MEV dos eletrodos de (a) Cu, (b) Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> e (c) Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> .....	72
<b>Figura 27.</b> Imagens de MEV dos eletrodos de CuOD <sub>1</sub> [(a) e (b)], Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD <sub>1</sub> [(c) e (d)] e Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> OD <sub>1</sub> [(e) e (f)]......	73
<b>Figura 28.</b> Imagens de MEV dos eletrodos de CuOD <sub>2</sub> [(a) e (b)], Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD <sub>2</sub> [(c) e (d)] e Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> OD <sub>2</sub> [(e) e (f)]......	75
<b>Figura 29.</b> Imagens de MEV dos eletrodos de CuOD <sub>3</sub> [(a) e (b)], Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD <sub>3</sub> [(c) e (d)] e Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> OD <sub>3</sub> [(e) e (f)]......	76

- Figura 30.** Eficiência faradaica à formação de produtos  $C_{2+}$  referente à eletro-redução de  $CO_2$  sobre os eletrodos de (a) Cu e CuOD, (b)  $Cu_{90}Zn_{10}$  e  $Cu_{90}Zn_{10}OD$  e (c)  $Cu_{75}Zn_{25}$  e  $Cu_{75}Zn_{25}OD$  em uma solução de  $KHCO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $-1,1 \text{ V}$ . Os valores de FR foram adicionados abaixo da denominação do catalisador para facilitar a comparação..... 83
- Figura 31.** Eficiência faradaica a produtos  $C_{2+}$  relativa à eletro-oxidação de  $CO_2$  sobre eletrodos OD<sub>2</sub> em  $KHCO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $-1,1 \text{ V}$  vs. ERH. Os valores de FR foram adicionados abaixo da denominação do catalisador para facilitar a comparação..... 85
- Figura 32.** Difractogramas de raios X do catalisador de CuO sintetizado por coprecipitação (curva em preto) e de uma amostra padrão de CuO (curva em vermelho). 87
- Figura 33.** Produtividade a metanol (curva em azul), etanol (curva em vermelho) e CO (curva em verde) entre  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  aplicando Cu como catalisador e produtividade a todos os compostos somados aplicando lã de quartzo como catalisador (curva em preto). Condições de reação:  $CO_2/H_2O = 1/1$  (vol./vol.),  $m_{cat} = 500 \text{ mg}$  e pressão atmosférica.89
- Figura 34.** Produtividade a etanol na hidrogenação do CO com vapor de água para o  $Cu_{(20,7)}$  nas temperaturas de  $170$ ,  $190$  e  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ . Condições de reação:  $CO/H_2O = 1/3$  (vol./vol.),  $m_{cat} = 500 \text{ mg}$  e pressão atmosférica. .... 91
- Figura 35.** Produtividade a etanol para a hidrogenação de  $CO_2$  com vapor de água (barras em preto) e hidrogenação de  $CO_2$  com vapor de água e  $H_2$  (barras em vermelho). Condições de reação:  $CO_2/H_2O = 1/1$  (vol./vol.) ou  $CO_2/H_2O/H_2 = 3/3/1$ ,  $m_{cat} = 500 \text{ mg}$  e pressão atmosférica. .... 92
- Figura 36.** Produtividade a etanol na hidrogenação de  $CO_2$  em relação ao tempo aplicando Cu como catalisador. Condições de reação:  $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $CO_2/H_2O = 1/1$  (vol./vol.),  $m_{cat} = 500 \text{ mg}$  e pressão atmosférica. .... 93
- Figura 37.** Produtividade a etanol em relação ao tempo aplicando Cu como catalisador. As linhas tracejadas em vermelho significam que o catalisador foi reutilizado após um novo ciclo de redução com  $H_2$  à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Condições de reação:  $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $CO_2/H_2O = 1/1$  (vol./vol.),  $m_{cat} = 500 \text{ mg}$  e pressão atmosférica. .... 95
- Figura 38.** Produtividade a etanol sobre  $Cu_{(2,3)}$  (barras em preto),  $Cu_{(7,3)}$  (barras em vermelho) e  $Cu_{(20,7)}$  (barras em azul) à  $170$ ,  $190$  e  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os subscritos correspondem às áreas de CuO obtidos por fisissorção de  $N_2$ . Condições de reação:  $CO_2/H_2O = 1/1$ ,  $m_{cat} = 500 \text{ mg}$  e pressão atmosférica..... 96
- Figura 38.** Imagens de MEV dos nanocubos de Cu em diferentes magnificações..... 97

<b>Figura 40.</b> Difratoformas de raios X dos nanocubos de cobre (curva em preto) e de uma amostra padrão de Cu <sub>2</sub> O (curva em vermelho). .....	99
<b>Figura 41.</b> Produtividade a etanol para Cu <sub>(2,3)</sub> (barras em preto), Cu <sub>(7,3)</sub> (barras em vermelho), Cu <sub>(20,7)</sub> (barras em azul) e CuCubos <sub>(27,7)</sub> (barras em laranja) à 170, 190 e 210 °C. Os subscritos correspondem às áreas de Cu <sub>x</sub> O obtidos por fisissorção de N <sub>2</sub> . Condições de reação: CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O = 1/1 (vol./vol.), m <sub>cat</sub> = 500 mg e pressão atmosférica. ....	100
<b>Figura 42.</b> Difratoforma de raios X do CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado por co-precipitação (curva em preto) e de uma amostra padrão de CuO (curva em vermelho). ....	102
<b>Figura 43.</b> RTP-H <sub>2</sub> para o catalisador CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva em preto) e para o CuO (curva em vermelho) .....	104
<b>Figura 44.</b> Produtividade a metanol (curva em azul), etanol (curva em vermelho) e CO (curva em verde) entre 170 °C e 240 °C aplicando Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Condições reacionais: CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = 1/1, m <sub>cat</sub> = 500 mg e pressão atmosférica. ....	105
<b>Figura 45.</b> Difratoformas de raios X do CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e X-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X= Li, Na, K ou Cs) (curvas em preto) e de uma amostra padrão de CuO (curva em vermelho). ....	107
<b>Figura 46.</b> Gráfico de Pareto contendo os efeitos principais e de interação para as variáveis de temperatura e catalisador. ....	110
<b>Figura 47.</b> Superfície de resposta à produtividade a etanol em (a) 3 dimensões e (b) 2 dimensões contendo as variáveis de temperatura versus catalisador obtida por ajuste dos dados ao modelo quadrático. ....	112
<b>Figura 48.</b> (a) Produtividade a etanol para os materiais: Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (barra em preto), Li-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (barra em vermelho), Na-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (barra em azul), K-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (barra em verde) e Cs-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (barra em magenta) à 190 °C e pressão atmosférica. CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O = 1/1 e m <sub>cat</sub> = 500 mg. ....	112
<b>Figura 49.</b> Produtividade a etanol em Cu (barra em laranja), Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (barra em preto), Li-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (barra em vermelho), Na-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (barra em azul), K-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (barra em verde) e Cs-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (barra em magenta) à 190 °C e pressão atmosférica. CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O = 1/1 e m <sub>cat</sub> = 500 mg. ....	114
<b>Figura 50.</b> Produtividade a etanol em função do tempo para Cs-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à 190 °C e pressão atmosférica. CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O = 1/1 e m <sub>cat</sub> = 500 mg. ....	114

<b>Figura 51.</b> Produtividade a metanol e etanol para Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Cs-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à 190 °C e pressão atmosférica. CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O = 1/1 e m <sub>cat</sub> = 500 mg. ....	116
<b>Figura 52.</b> Espectro DRIFTS de adsorção de CO sobre Cu/CeO <sub>2</sub> a 15 °C e pressão atmosférica seguida por purga com N <sub>2</sub> . Espectros obtidos entre (a) 1000 e 4000 cm <sup>-1</sup> e (b) 1960 e 2270 cm <sup>-1</sup> . (c) Deconvolução da banda de CO.....	119
<b>Figura 53.</b> Espectro DRIFTS de adsorção de CO (curva em preto), CO + H <sub>2</sub> (curva em vermelho) e CO + H <sub>2</sub> O (curva em azul) sobre Cu/CeO <sub>2</sub> a 15 °C e pressão atmosférica seguida por 10 min de purga com N <sub>2</sub> . Espectros obtidos entre (a) 1000 e 4000 cm <sup>-1</sup> e (b) 1020 e 1870 cm <sup>-1</sup> .....	122
<b>Figura 54.</b> (a) Espectro DRIFTS de adsorção de CO (curva em preto), CO + H <sub>2</sub> (curva em vermelho) e CO + H <sub>2</sub> O (curva em azul) sobre Cu/CeO <sub>2</sub> a 15 °C e pressão atmosférica seguida por 10 min de purga com N <sub>2</sub> . Deconvoluções das bandas de CO para (b) adsorção de CO, (c) adsorção de CO + H <sub>2</sub> e (d) adsorção de CO + H <sub>2</sub> O. ....	123

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Reações eletroquímicas e os respectivos potenciais padrão de equilíbrio. ....	14
<b>Tabela 2.</b> Valores de capacitância e de fatores de rugosidade dos eletrodos de Cu, Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> , e Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> e dos respectivos materiais derivados de óxidos (eletrodos OD). 70	
<b>Tabela 3.</b> Composição atômica de Cu e Zn da superfície dos eletrodos de Cu, CuOD, Cu <sub>x</sub> Zn <sub>y</sub> e Cu <sub>x</sub> Zn <sub>y</sub> OD, investigadas por DRX. ....	78
<b>Tabela 4.</b> Eficiência faradaica a produtos gasosos e líquidos referente à eletro-redução de CO <sub>2</sub> sobre eletrodos de Cu, CuOD, Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> , Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD, Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> , e Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> OD em KHCO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> em -0,8 V, -0,9 V, -1,0 V e -1,1 V vs ERH., .....	79
<b>Tabela 5.</b> Valores definidos para os pontos mínimos, máximos, médios, axiais mínimos e axiais máximos dos parâmetros de temperatura e catalisador. ....	108
<b>Tabela 6.</b> Valores definidos para os pontos mínimos, máximos, médios, axiais mínimos e axiais máximos dos parâmetros de temperatura e catalisador. ....	108
<b>Tabela 7.</b> Efeitos principais e de interação calculados para os parâmetros temperatura e catalisador.....	109

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE .....	8
3. OBJETIVOS.....	45
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	47
4.1. Materiais e métodos referentes aos estudos de redução eletroquímica do CO <sub>2</sub> ...	47
4.1.1. Síntese dos eletrodos derivados de óxidos (eletrodos OD) .....	47
4.1.2. Caracterização eletroquímica dos eletrodos de trabalho .....	48
4.1.3. Determinação do fator de rugosidade (FR) pela área eletroquimicamente ativa	49
4.1.4. Caracterização por difratometria de raios X (DRX) .....	50
4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	50
4.1.6. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplada ao MEV.	51
4.1.7. Ensaio de redução de CO <sub>2</sub> .....	51
4.2. Materiais e métodos referentes aos estudos de hidrogenação de CO <sub>2</sub> com vapor de água.....	53
4.2.1. Síntese do catalisador de CuO .....	53
4.2.2. Síntese de nanocubos de cobre.....	54
4.2.3. Síntese dos catalisadores de CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e X-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X = Li, Na, K ou Cs) .....	54
4.2.4. Caracterização por difratometria de raios X (DRX) .....	55
4.2.5. Redução a temperatura programada com H <sub>2</sub> (RTP-H <sub>2</sub> ).....	55
4.2.6. Área superficial específica por fisissorção de N <sub>2</sub> .....	55
4.2.7. Espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	56
4.2.8. Ensaio catalítico .....	57
4.2.9. Planejamento de experimentos e otimização quimiométrica .....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	60

<b>5.1.</b>	<b>Eletrorredução do CO<sub>2</sub></b> .....	60
<b>5.2.</b>	<b>Hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> com água</b> .....	87
<b>5.2.1.</b>	<b>Aplicação de Cu como catalisador</b> .....	87
<b>5.2.2.</b>	<b>Aplicação de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisadores</b> .....	100
<b>5.2.3.</b>	<b>Papel da água na estabilização de CO</b> .....	116
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	125
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	132

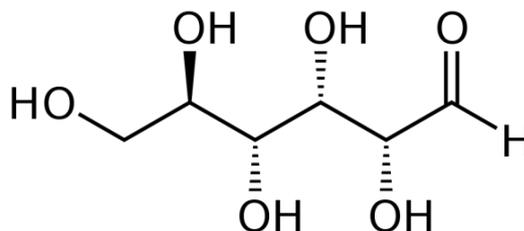
# 1. INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é largamente produzido a partir da queima indiscriminada de combustíveis, principalmente os de origem fóssil, e de atividades industriais. Limitar o aumento das emissões do  $\text{CO}_2$  no meio ambiente é um grande desafio a ser superado pela sociedade. Parte do  $\text{CO}_2$  emitido à atmosfera é consumido pelas plantas durante a fotossíntese. Entretanto, desde a revolução industrial, ocorrida na Inglaterra em meados do século XVIII, quando se popularizou a queima de combustíveis fósseis para geração de energia a emissão de  $\text{CO}_2$  tem sido consideravelmente maior que o seu consumo, o que tem gerado um acúmulo gradual desse gás na atmosfera. A *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) mostrou que os níveis de  $\text{CO}_2$  atmosférico ultrapassaram a marca de 400 ppm em 2015 e, em novembro de 2019, os valores já alcançaram 411 ppm (NOAA, 2019). Como consequência do aumento nos níveis de  $\text{CO}_2$ , o efeito estufa tem se intensificado, o que agrava o aquecimento global, causando anomalias climáticas e o aumento do nível do mar.

Diversas estratégias tem sido aplicadas para reduzir as emissões de  $\text{CO}_2$  e, assim, diminuir o aumento dos níveis deste gás na atmosfera, como, por exemplo, a substituição de combustíveis fósseis por fontes de energias renováveis, o aprimoramento da eficiência energética de automóveis e a captura de carbono a partir de fontes pontuais (RAFIEE et al., 2018). Porém, uma outra estratégia que parece se ajustar mais adequadamente aos interesses industriais seria considerar o  $\text{CO}_2$  como fonte de carbono para fabricação de combustíveis e outros produtos químicos. Essa estratégia busca fechar o ciclo do  $\text{CO}_2$ , de forma que o  $\text{CO}_2$  gerado pelas diferentes atividades humanas possa ser convertido novamente aos produtos de interesse industrial. A motivação de converter o  $\text{CO}_2$  em insumos químicos é inspirada no metabolismo biológico. As plantas produzem glicose a partir de  $\text{CO}_2$  na fotossíntese. É importante ressaltar que a molécula de glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), mostrada na Figura 1, possui 6 átomos de carbono conectados linearmente, grupos hidroxilas e um grupo aldóico em sua composição, mostrando que a partir do  $\text{CO}_2$  pode-se formar moléculas complexas com diferentes grupos funcionais. Além disso, na fotossíntese, a glicose é produzida em temperatura ambiente e pressão atmosférica, na presença de luz solar, utilizando apenas água como fonte de hidrogênio. Ainda que a estrutura biológica das plantas seja muito complexa, inspirando-se na natureza podemos

também desenvolver tecnologias que, ainda que mais simples que a fotossíntese, sejam capazes de converter o CO<sub>2</sub> em insumos químicos de interesse.

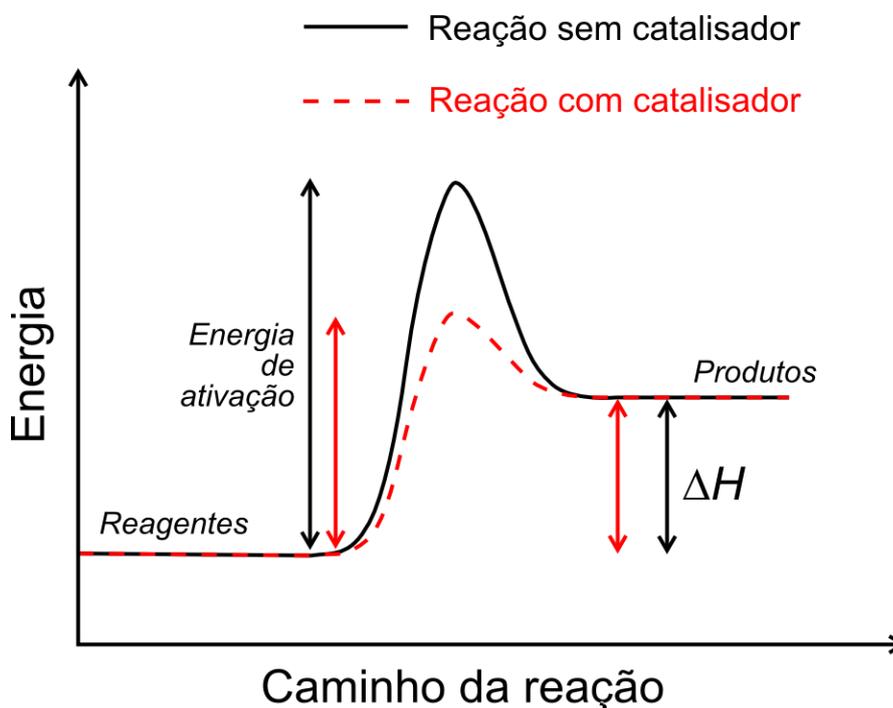
**Figura 1.** Molécula de glicose



Fonte: do próprio autor.

Dentre as diversas estratégias que buscam a reciclagem do CO<sub>2</sub>, destacam-se aquelas que empregam a catálise. Por meio da catálise, busca-se aumentar as velocidades das reações químicas utilizando-se uma substância com propriedades físicas e químicas específicas definida como catalisador. O aumento da velocidade de reação ocorre porque o catalisador possibilita a formação do(s) complexo(s) ativado(s) (estado(s) intermediário(s) formado(s) entre os reagentes e os produtos) em menores energias de ativação e, desse modo, a reação se processa mais facilmente. A Figura 2 ilustra o caminho de uma reação na ausência (curva em preto) e na presença (curva em vermelho) de um catalisador. Um catalisador pode se encontrar na mesma fase que os reagentes/produtos, processo denominado catálise homogênea, ou em fase diferente, processo chamado de catálise heterogênea. Neste trabalho, apenas a catálise heterogênea será enfocada. Serão investigadas reações que ocorrem na região fronteira (interface) entre um catalisador sólido e uma fase líquida ou na interface entre um catalisador sólido e uma fase gasosa. Desta forma, a partir daqui, quando o texto abordar processos catalíticos, eles se referirão apenas a processos catalíticos heterogêneos.

**Figura 2.** Caminho de uma reação na ausência (curva em preto) e na presença (curva em vermelho) de um catalisador.



Fonte: Fonseca, 2016.

A energia aplicada (força motriz) em um sistema catalítico para que a reação ocorra pode ser fornecida das seguintes formas:

- (i) pelo aumento da temperatura do sistema reacional (essa é a principal forma empregada na catálise industrial);
- (ii) pela aplicação de um potencial elétrico (o processo que emprega esse meio é denominado processo eletrocatalítico);
- (iii) pelo uso de uma fonte luminosa, como luz na região do ultravioleta, visível ou infravermelho (o processo que emprega esse meio é denominado processo fotocatalítico); e
- (iv) pela combinação entre as fontes citadas acima, como é o caso da fotoeletrocatalise, onde uma fonte luminosa é combinada com a aplicação de um potencial elétrico.

Neste trabalho, a conversão catalítica de  $\text{CO}_2$  será investigada aplicando-se um aumento da temperatura ou um potencial elétrico como força motriz para a reação se processar. Processos fotocatalíticos e respectivas combinações entre eles não serão

abordados. Como ambos os processos empregados neste trabalho são catalíticos, para evitar confusão, será utilizado o termo “processo catalítico em fase gasosa” ou apenas “catálise em fase gasosa” para os sistemas que envolvem uma interface sólido-gás e são controlados pelo aumento de temperatura ao passo que o termo “processo eletrocatalítico” ou apenas “eletrocatalise” será utilizado para os processos que compreendem uma interface sólido-líquido e são controlados por meio do ajuste do potencial elétrico.

Através da conversão catalítica e eletrocatalítica do CO<sub>2</sub> pode-se gerar uma gama extensa de produtos como hidrocarbonetos (ex. metano, eteno, etano, gasolina sintética, etc.), álcoois (ex. metanol, etanol, propanol, etc.), ácidos (ex. ácido fórmico), entre outros (NITOPI et al., 2019; WANG et al., 2011a). A distribuição destes produtos dependerá das características do catalisador aplicado, da quantidade de energia fornecida ao sistema, da pressão, etc. (NITOPI et al., 2019; WANG et al., 2011a). Os compostos C<sub>1</sub> podem ser eficientemente sintetizados tanto na catálise em fase gasosa quanto na eletrocatalise. Recentemente, muitos esforços têm sido feitos na síntese de metanol através da hidrogenação do CO<sub>2</sub> em fase gasosa ( $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ). Aplicando-se In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportado em ZrO<sub>2</sub> como catalisador, pode-se alcançar uma seletividade de 100% a metanol a 300 °C e sob pressão de 50 bar (MARTIN et al., 2016a). Por outro lado, através da redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>, utilizando Au como catalisador, CO pode ser formado seletivamente (~100%) aplicando um potencial muito próximo do potencial termodinâmico (CHEN; LI; KANAN, 2012). Entretanto, quando analisamos a formação de produtos contendo dois ou mais carbonos em sua estrutura (denominados como compostos C<sub>2+</sub>), estamos ainda muito longe de uma tecnologia madura que torne esse processo interessante para aplicações industriais. Esta limitação se deve em parte ao fato de que os catalisadores conhecidos ainda são pouco seletivos ao produto desejado e/ou uma elevada energia e pressão são necessárias para que estes produtos sejam formados. A síntese dos produtos C<sub>2+</sub> a partir do CO<sub>2</sub> é de interesse tanto da indústria quanto da comunidade científica. Entender claramente como ligações C-C podem ser formadas a partir do CO<sub>2</sub> e quais características o catalisador deve apresentar para que a formação de compostos C<sub>2+</sub> seja favorecida representaria um avanço científico enorme. Com base nesse conhecimento, será possível produzir moléculas mais complexas e que sejam de interesse industrial. Produtos C<sub>2+</sub>, como o etanol, eteno, propanol e gasolina sintética, apresentam um valor de mercado significativamente maior que os de produtos como o CO, metano e ácido fórmico. Portanto, trabalhos que abordem a produção de C<sub>2+</sub> a partir do CO<sub>2</sub> e sua viabilidade econômica são de alto interesse e podem representar um marco

na sociedade futura por terem impacto no desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar um gás de efeito estufa e abundante como uma fonte de carbono para a síntese de combustíveis e insumos químicos.

Como já mencionado anteriormente, ainda que não exista uma tecnologia madura para a síntese de  $C_{2+}$  a partir do  $CO_2$ , ambos os sistemas catalíticos em fase gasosa e eletroquímico são capazes de sintetizá-los, ainda que com baixa eficiência e/ou baixa seletividade. Comparando esses sistemas, o catalítico em fase gasosa parece ser o caminho mais próximo de uma aplicação real. Industrialmente, já é consolidada a produção de metanol a partir da hidrogenação de misturas de CO e  $CO_2$ . A partir do CO também é possível formar diversos compostos  $C_{2+}$  de forma eficiente e economicamente viável através da reação de Fischer-Tropsch. Desta forma, ao se encontrar um catalisador altamente seletivo e estável para converter o  $CO_2$  em produtos  $C_{2+}$ , o sistema industrial existente à hidrogenação da mistura de CO e  $CO_2$  poderia ser adaptado à hidrogenação do  $CO_2$ . Entretanto, além das dificuldades de se encontrar um catalisador que possa ser seletivo e estável para a síntese de  $C_{2+}$  a partir do  $CO_2$ , a necessidade do uso da molécula de  $H_2$  como fonte de hidrogênio atômico para a reação de hidrogenação também é um fator limitante. O  $H_2$  é um combustível limpo que gera apenas água como produto de sua combustão, possui uma elevada densidade energética e ainda apresenta um valor de mercado favorável à sua aplicação direta como um combustível. Atualmente já é uma realidade a utilização de  $H_2$  como combustível para carros e outros automóveis. A Toyota, por exemplo, tem investido cada vez mais em carros movidos a  $H_2$  (PHAM, 2019). Desta forma, utilizá-lo como reagente para sintetizar outros combustíveis como álcoois e hidrocarbonetos que, em muitos casos, apresentam um valor de mercado próximo ao do próprio  $H_2$  não parece ser uma estratégia inteligente para uma futura aplicação industrial. Assim, outras fontes de hidrogênio devem ser avaliadas para que a síntese desses compostos a partir do  $CO_2$  possa ser uma realidade viável no futuro. Além da fonte de hidrogênio, a hidrogenação do  $CO_2$  exige a aplicação de elevadas pressões (> 50 bar) para que quantidades apreciáveis de produtos possam ser formadas. A eletrocatalise, por sua vez, utiliza a água como fonte de hidrogênio. Basicamente, uma solução aquosa é saturada com  $CO_2$  à pressão atmosférica e, então, o  $CO_2$  é reduzido a compostos  $C_{2+}$  na superfície do eletrodo (o catalisador), utilizando-se átomos de hidrogênio gerados *in situ* proveniente da própria água. Embora o sistema não utilize o gás  $H_2$  e nem exija o aumento da pressão, a necessidade de aplicar um sobrepotencial elétrico elevado para a síntese de  $C_{2+}$  gera um custo energético muito alto, que também inviabiliza a aplicação industrial

deste processo. Maiores detalhes sobre o sistema reacional eletroquímico bem como o porquê do maior custo energético encontram-se na seção 2.1. Além do problema energético, a redução do CO<sub>2</sub> em meio aquoso também é limitada pela baixa concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido na água. Como o CO<sub>2</sub> tem baixa solubilidade em água (1.7g L<sup>-1</sup> a 20 °C e 1 atm), a concentração de CO<sub>2</sub> é limitada e, conseqüentemente, a produtividade aos compostos de interesse é baixa. Entretanto, o desenvolvimento da engenharia eletroquímica no *design* de novas células e aplicação de fluxos contínuos tem reduzido consideravelmente a problemática de baixa produtividade aos compostos sintetizados a partir do CO<sub>2</sub> (LIANG et al., 2019).

Na eletrocatalise aplicando-se apenas Cu como catalisador é possível formar diversos produtos C<sub>1</sub> e C<sub>2+</sub>, como CO, CH<sub>4</sub>, ácido fórmico, eteno, etanol e propanol, por exemplo, a partir da redução do CO<sub>2</sub> à pressão atmosférica (NITOPI et al., 2019). Na catalise em fase gasosa, por outro lado, aplicando-se pressões elevadas e o uso de catalisadores de Cu comumente forma-se apenas CO, CH<sub>4</sub> e metanol como produtos da hidrogenação do CO<sub>2</sub>, ou seja, apenas produtos C<sub>1</sub> (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014). Para a formação de componentes C<sub>2+</sub> se torna necessário a adição de Fe ou Co como fase ativa para favorecer a formação de ligações C-C (HUANG; YIN; WANG, 1995; LI et al., 2013). Muitas questões surgem acerca desses comportamentos quando se compara os sistemas catalíticos e eletrocatalíticos, como: (i) Por que, empregando-se Cu como catalisador, em sistemas onde a força motriz energética é o potencial elétrico formam-se produtos C<sub>2+</sub> e em sistemas onde a força motriz energética é o calor (resultante de uma diferença de temperatura) formam-se apenas compostos C<sub>1</sub>? (ii) A fonte energética para processar a reação pode ser a principal responsável pela diferença entre os caminhos reacionais e a estabilização dos intermediários correspondentes a ambos os sistemas? (iii) Se sim, como o potencial elétrico impacta nas propriedades superficiais do Cu, tornando-o capaz de promover ligações C-C, ao passo que com o ajuste da temperatura e da pressão isso não é possível? (iv) Por outro lado, se a fonte energética não for a principal responsável por essas diferenças, qual outro fator poderia estar influenciando o desempenho dos catalisadores em ambientes gasoso e eletroquímico para que a distribuição de produtos seja completamente diferente? Essas perguntas são complexas e não é fácil respondê-las. Na literatura, não está claro por que a redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> sobre Cu leva à formação de produtos C<sub>2+</sub> em fase líquida e restringe-se a compostos C<sub>1</sub> em fase gasosa. As respostas a essas perguntas representarão

um passo importante no desenvolvimento de materiais mais ativos e seletivos na formação de produtos  $C_{2+}$ .

Afora a fonte energética, quando se compara os sistemas catalíticos em fase gasosa e eletroquímico, é evidente que também há diferenças no ambiente reacional. No sistema eletroquímico, a reação ocorre em meio de uma solução eletrolítica, composta em geral por água e íons (detalhes do sistema eletrocatalítico encontram-se na seção 2.1.1). Em soluções eletrolíticas aquosas, a água é a fonte de hidrogênio para a geração do hidrogênio atômico que reage com o  $CO_2$  na reação de hidrogenação. A água encontra-se em uma concentração muito superior em relação a de  $CO_2$ . Assim, nas proximidades da superfície do catalisador, há uma quantidade elevada de água, além de átomos de hidrogênio formados *in situ*, íons e  $CO_2$ . Por outro lado, no sistema catalítico em fase gasosa, há um ambiente concentrado em  $CO_2$ , moléculas de  $H_2$  e átomos de hidrogênio, formados *in situ* pela quebra de ligações H-H. A forma como o  $CO_2$  se estabiliza na superfície do catalisador é um fator importante à reação (NITOPI et al., 2019) e isso pode variar com o ambiente reacional, levando o  $CO_2$  a seguir caminhos reacionais diferentes, resultando, conseqüentemente, em distintas distribuições de produtos. Em um ambiente rico em água o  $CO_2$  pode se estabilizar na superfície do catalisador de uma maneira completamente diferente que em um ambiente rico em  $H_2$  e, de fato, estudos mostraram que a presença de  $H_2O$  na hidrogenação de  $CO_2$  sobre um catalisador de PdCu aumentou a seletividade a metanol de 23,1% (na ausência de água) para 35,2% (NIE et al., 2018). Ainda, neste mesmo trabalho, os autores mostraram por predições teóricas que a presença da água modifica as energias de ativação dos intermediários chave da reação. Esse comportamento será explorado na Seção 2.

Visto que na presença de água o mecanismo reacional da hidrogenação de  $CO_2$  pode ser alterado drasticamente, o uso da água como fonte de hidrogênio pode ser um dos fatores que explica as diferenças catalíticas observadas quando se aplica a mesma fase ativa de Cu no sistema catalítico e eletrocatalítico. Nesse sentido, visando buscar possíveis discrepâncias e semelhanças entre os sistemas catalíticos e eletrocatalíticos, esse projeto avaliará a formação de componentes  $C_{2+}$  a partir do  $CO_2$  utilizando a água como fonte de hidrogênio via catálise e eletrocatalise. A próxima seção descreverá os principais fundamentos e avanços obtidos na conversão do  $CO_2$  com água via eletrocatalise (seção 2.1) e catálise (seção 2.2) que motivaram o tema desta tese.

## 2. FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE

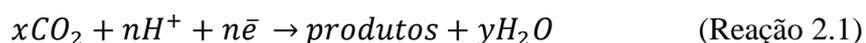
Essa seção será dividida em duas principais subseções: eletrorredução do CO<sub>2</sub> (seção 2.1) e hidrogenação do CO<sub>2</sub> em fase gasosa (seção 2.2). A subseção 2.1 será subdividida em outras duas subseções, onde inicialmente serão descritos os principais fundamentos da eletrorredução do CO<sub>2</sub> (seção 2.1.1) e, em seguida, abordados os principais avanços apresentados na literatura sobre reação (seção 2.1.2), a fim de introduzir os desafios que motivaram os estudos eletroquímicos desenvolvidos neste trabalho. Já a subseção 2.2 será dividida em três subseções, onde os avanços alcançados na hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol (seção 2.2.1) e aos compostos C<sub>2+</sub> (seção 2.2.2) serão descritos para, então, discutirmos a influência da água na hidrogenação do CO<sub>2</sub> (objetivo principal deste trabalho na etapa referente à hidrogenação do CO<sub>2</sub> em fase gasosa), que será abordada na seção 2.2.3.

### 2.1. Eletrorredução de CO<sub>2</sub>

#### 2.1.1. Fundamentos básicos da eletrorredução de CO<sub>2</sub> e de um sistema eletroquímico

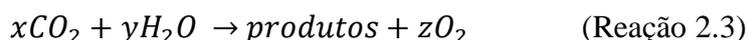
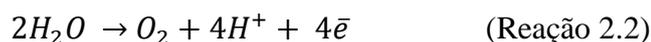
O objetivo desta subseção é apresentar de maneira resumida os fundamentos teóricos envolvidos na eletrorredução de CO<sub>2</sub> e o princípio básico de operação de uma célula eletroquímica. Fugiria do escopo deste trabalho detalhar de forma profunda e fundamentalmente como uma célula eletroquímica funciona. Para isso são indicadas outras referências, como BARD; FAULKNER, 2000 e BRETT; BRETT, 1994.

A redução do CO<sub>2</sub> é uma reação que se processa no cátodo da célula eletroquímica, em meio aquoso, e que pode ser representada pela seguinte reação:



Em paralelo, no ânodo da célula eletroquímica ocorre a reação de quebra de ligações da molécula de água, conhecida como reação de evolução de oxigênio (Reação 2.2), que somada à de redução de CO<sub>2</sub> (Reação 2.1) resulta na reação geral da redução de CO<sub>2</sub> (Reação 2.3). Em outras palavras, neste processo, a água é a única fonte renovável e escalável de elétrons e prótons e o fornecimento de elétrons para que a reação de redução

de CO<sub>2</sub> no cátodo aconteça depende da ocorrência da reação de oxidação da água no ânodo. Por definição, o eletrodo onde estão sendo exploradas as reações de interesse (o cátodo no caso da eletrorredução de CO<sub>2</sub>), composto pelo catalisador investigado, é denominado eletrodo de trabalho (ET). Por outro lado, o eletrodo auxiliar, onde a reação em paralelo ocorre (o ânodo no caso da redução de CO<sub>2</sub>), é chamado de contra-eletrodo (CE).

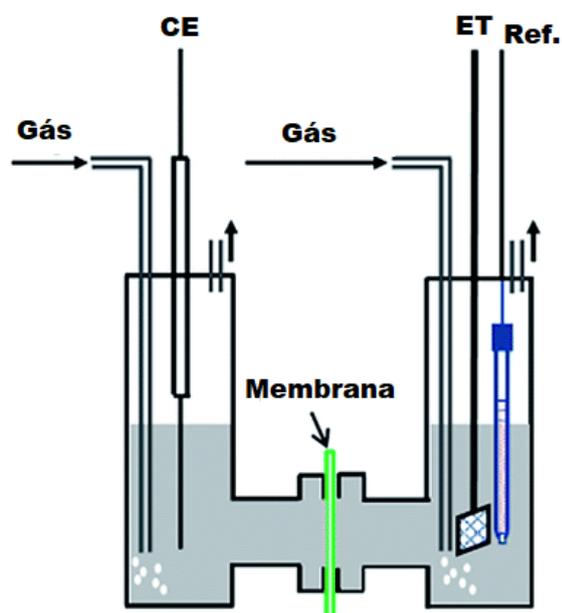


Para que as reações ocorram no eletrodo de trabalho e no contra-eletrodo, deve haver a troca de elétrons entre os eletrodos e os reagentes. Por isso, os eletrodos (ET e CE) devem apresentar condutividade elétrica e a solução aquosa deve ser condutora de espécies carregadas, como o H<sup>+</sup> envolvido na eletrorredução de CO<sub>2</sub>. Essa espécie é formada no ânodo e deve ser conduzida pela solução aquosa até o cátodo, onde reagirá com o CO<sub>2</sub> na presença de elétrons (transferido do cátodo às espécies reagentes). Esta solução, que é saturada com CO<sub>2</sub>, pode ser composta por água contendo um sal dissociado, por exemplo. Os íons presentes na solução são responsáveis pelo transporte das espécies carregadas. A solução aquosa é chamada de eletrólito. O eletrólito tem um papel importante na redução do CO<sub>2</sub> pois, além de permitir o transporte de espécies carregadas, ele também pode influenciar na distribuição de produtos da reação. O impacto da composição do eletrólito na distribuição de produtos da reação será discutido na seção 2.1.2.

Em estudos eletroquímicos, o controle do potencial elétrico sobre catalisador é de extrema importância para a avaliação do processo de reação em diferentes condições de potenciais, ao passo que, em estudos de catálise heterogênea em fase gasosa, o controle da temperatura é de suma importância para que se possa avaliar como a reação se processa em temperaturas específicas. Entretanto, diferentemente da temperatura, o potencial elétrico não é uma propriedade absoluta. Ele está relacionado com a diferença na tendência de dois sistemas em ganhar ou perder elétrons e, desta forma, ele é uma medida relativa, que depende de quais substâncias estão sendo avaliadas. Embora seja possível a ocorrência de reações eletroquímicas em um sistema que possua apenas o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo imersos em um eletrólito, é impossível determinar o potencial do eletrodo de trabalho, uma vez que é extremamente difícil manter constante o

potencial do contra-eletrodo enquanto circula por ele a corrente correspondente aos eventos redox envolvendo o eletrodo de trabalho. Nesse sentido, uma célula de dois eletrodos não é ideal para realizar um estudo efetivo sobre as reações que ocorrem no eletrodo de trabalho. Para determinar o potencial na interface do eletrodo em estudo, é necessário um terceiro eletrodo (o eletrodo de referência, Ref.), que serve como referência ao potencial do eletrodo de trabalho. Como esse potencial de referência deve ser constante, uma corrente zero ou quase zero deve fluir sobre ele. O potenciostato, equipamento empregado para ajustar externamente o potencial elétrico do eletrodo de trabalho, tem uma configuração interna de resistores que permite que nenhuma ou quase nenhuma corrente flua sobre o eletrodo de referência, permitindo, assim, um controle adequado do potencial do eletrodo de trabalho. Assim, na prática, a configuração de um sistema eletroquímico possui três eletrodos: o eletrodo de trabalho, o contra eletrodo e o eletrodo de referência. O potencial do eletrodo de trabalho nesse caso é medido em relação ao do eletrodo de referência. Para efeito de ilustração, uma célula eletroquímica típica de três eletrodos é mostrada na Figura 3 (imagem extraída dos trabalhos de Cai et al. (2017) com algumas modificações). Sob circunstâncias normais, o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho são alocados em diferentes compartimentos e são separados por uma membrana, que evita que reagentes e produtos gerados em um dos eletrodos interfiram nos processos que ocorrem no outro eletrodo como, por exemplo, uma molécula de CO gerada no ET de cobre localizada no cátodo envenene o CE de Pt localizada no ânodo ou, ainda, uma molécula de etanol formada no ET seja oxidada no CE, interferindo na quantificação correta dos produtos de reação. O eletrólito impõe uma resistência à passagem de corrente elétrica. Parte do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho será, portanto, empregado para vencer essa resistência, de forma que o potencial efetivamente aplicado ao eletrodo de trabalho será menor em relação aquele fornecido pelo potenciostato. Para que a resistência do eletrólito seja minimizada e a perda de potencial seja desprezível, o eletrodo de referência, em geral, localiza-se o mais próximo possível do eletrodo de trabalho. Ainda assim, antes do início dos experimentos eletroquímicos, é possível realizar testes de impedância para determinar a resistência do eletrólito e corrigir o potencial aplicado, de forma que o potencial na superfície do eletrodo de trabalho seja exatamente o desejado. Ressalta-se que, nesta tese, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho foi regularmente corrigido de acordo com ensaios de impedância realizados previamente aos estudos de redução de CO<sub>2</sub>.

**Figura 3.** Célula eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Figura extraída de Cai et al., 2017, com algumas modificações.

Basicamente, em um experimento tradicional de redução de  $\text{CO}_2$ , o gás reagente é borbulhado no eletrólito em ambos os compartimentos e os três eletrodos são conectados ao potenciostato. Diversos eletrodos de referência podem ser utilizados, tais como  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  e  $\text{Hg}/\text{HgCl}$ . Independente do eletrodo de referência usado, os valores de potencial do eletrodo de trabalho são convencionalmente apresentados em relação ao do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) para facilitar a comparação com diferentes trabalhos da literatura.

A seguir, serão apresentados os principais avanços científicos da redução de  $\text{CO}_2$ .

### **2.1.2. Avanços científicos na redução de $\text{CO}_2$ para compostos $\text{C}_{2+}$**

Armazenar energia renovável (do sol, por exemplo) em ligações químicas por meio da síntese de combustíveis é particularmente muito atraente para a indústria e para o mercado de transporte. Nesse sentido, o hidrogênio é o candidato mais provável e realista ao armazenamento de energia em combustíveis, pois através da eletrocatalise é possível produzir correntes de  $\text{H}_2$  altamente puras e com gastos energéticos atraentes. Os avanços na obtenção de eletricidade a partir de energia renovável têm viabilizado cada

vez mais a produção de  $H_2$  via eletrocatalise. Por outro lado, a produção de combustíveis líquidos, tais como compostos com dois ou mais átomos de carbono ou  $C_{2+}$  (etanol, propanol, etc.), é mais interessante pois permite um maior armazenamento energético em relação ao  $H_2$ , além de serem produtos com maiores valores econômicos e de mais fácil manuseio e transporte. Esses combustíveis líquidos podem ser produzidos a partir da conversão eletroquímica do  $CO_2$  e da água. Entretanto, em contraste com a produção de hidrogênio por eletrólise da água, a eletrólise do  $CO_2$  está longe de ser uma tecnologia madura. Obstáculos significativos em relação à eficiência energética, seletividade da reação e taxa de conversão geral precisam ser superados para que a redução do  $CO_2$  se torne uma opção viável para armazenar energia renovável. O papel da comunidade catalítica é, então, o de desenvolver catalisadores que sejam mais ativos e seletivos aos produtos de interesse. Esse é um passo importante para tornar essa tecnologia viável.

A Tabela 1, transcrita do trabalho de Nitopi *et al.* (2019), mostra alguns dos possíveis produtos que podem ser obtidos a partir do  $CO_2$  e seus respectivos potenciais de equilíbrio padrão ( $E^\circ$  vs ERH). Ressalta-se que todos os valores apresentados na tabela foram calculados pelos próprios autores. Como o CO é reportado como um dos principais intermediários para a formação de produtos  $C_{2+}$ , as reações de redução de CO e seus respectivos potenciais de equilíbrio padrão também são apresentados nessa tabela. Discussões sobre a importância do CO como intermediário na redução de  $CO_2$  visando a síntese de produtos  $C_{2+}$  serão abordadas ao longo do texto. Ressalta-se, desde já, que quando se aplica, em valor absoluto, um potencial maior que o potencial padrão de equilíbrio, trata-se de um sobrepotencial. Assim, para reações de redução, sobrepotencial significa valores de potencial menores que os potenciais padrão de equilíbrio, enquanto para reações de oxidação sobrepotencial significa valores de potenciais maiores que os potenciais de equilíbrio. Na Tabela 1, nota-se que os potenciais de equilíbrio de redução de  $CO_2$  para hidrocarbonetos, aldeídos e álcoois são relativamente baixos e positivos. Isso indica que o fornecimento de uma quantidade baixa de energia ao sistema poderia levar à produção destes compostos. Entretanto, como já mencionado na seção 2.1.1, é necessário que a oxidação da água (1,23 V vs. ERH) ou de algum outro composto ocorra no ânodo para suprir a quantidade de elétrons necessária para que a reação no cátodo ocorra e, desta forma, isso requer a aplicação de uma energia consideravelmente maior para conduzir a reação total (reação de redução de  $CO_2$  + reação de evolução de oxigênio). Além disso, deve-se levar em consideração o potencial de formação dos intermediários

da reação. Por exemplo, considerando que o CO seja um dos intermediários para a formação de etanol, é necessário um potencial de, pelo menos, -0.1 V vs ERH para que haja a formação de CO e, então, a reação prossiga. Termodinamicamente, é possível formar compostos C<sub>2+</sub> com baixos sobrepotenciais e o desafio é encontrar catalisadores que levem a complexos ativados de menores energias de ativação.

A formação de CO a partir da redução de CO<sub>2</sub> envolve a transferência de apenas 2 elétrons e, por isso, o CO é facilmente encontrado como um dos produtos da redução do CO<sub>2</sub> em muitos eletrodos (BIRDJA et al., 2019; NITOPI et al., 2019). Já a formação de produtos C<sub>2+</sub> envolve uma transferência de mais de 2 elétrons e envolve uma série de espécies intermediárias (BIRDJA et al., 2019; NITOPI et al., 2019), como será discutido ao longo desta seção.

**Tabela 1.** Reações eletroquímicas e os respectivos potenciais padrão de equilíbrio.

Reação	E°/ [V vs ERH]	Reação / Produto (abreviação)
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	1,23	Evolução de oxigênio
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0	Evolução de hidrogênio
$x\text{CO}_2 + n\text{H}^+ + n\text{e}^- \rightarrow \text{produtos} + y\text{H}_2\text{O}$		Redução de CO <sub>2</sub>
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}_{(\text{aq})}$	-0,12	Ácido Fórmico
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	-0,10	Monóxido de Carbono (CO)
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	0,03	Metanol (MeOH)
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,21	Grafite
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_{4(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,17	Metano (CH <sub>4</sub> )
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{COOH})_{2(\text{s})}$	-0,47	Ácido oxálico
$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,11	Ácido acético
$2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,06	Acetaldeído
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,09	Etanol (EtOH)
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4_{(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,08	Eteno
$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6_{(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,14	Etano
$3\text{CO}_2 + 16\text{H}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_{(\text{aq})} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,09	Propaldeído
$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(\text{aq})} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,10	Propanol (PrOH)
$x\text{CO} + n\text{H}^+ + n\text{e}^- \rightarrow \text{produtos} + y\text{H}_2\text{O}$		Redução de CO
$\text{CO} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_{4(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	0,26	Metano
$2\text{CO} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	0,19	Etanol (EtOH)
$2\text{CO} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,17	Eteno

Fonte: Nitopi et al. 2019.

O primeiro passo na redução do CO<sub>2</sub> é a ativação desta molécula. Relata-se que a ativação do CO<sub>2</sub> é difícil de ocorrer, pois é uma molécula muito estável e a primeira transferência de elétrons para formar o intermediário CO<sub>2</sub>•<sup>-</sup> tem um potencial redox muito negativo [-1,9 V vs ENH, que convertendo para ERH, em condições tradicionais de reação de redução de CO<sub>2</sub>, pH = 6,8, tem-se o valor de -1,5 V] (BIRDJA et al., 2019). Embora ambas afirmações estejam corretas, os catalisadores conseguem estabilizar o radical CO<sub>2</sub>•<sup>-</sup> através de uma ligação química entre o adsorbato e o catalisador, levando a

um potencial de redução menos negativo que -1,5 V. Por exemplo, empregando-se um catalisador adequado, é possível reduzir o CO<sub>2</sub> a CO ou HCOOH com baixo sobrepotencial (BIRDJA et al., 2019).

Até a data em que este documento foi escrito, a literatura reporta que apenas eletrodos de Cu são capazes de formar hidrocarbonetos, álcoois e aldeídos, incluindo compostos C<sub>2+</sub>, em quantidades apreciáveis, a partir da eletrorredução de CO<sub>2</sub>. Outros metais como Au, Zn, Pd e Ag apresentam apenas CO como produto da redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>, enquanto Pb, Hg, In e Sn levam principalmente à geração de HCOO<sup>-</sup> (HORI, 2008). A razão pela qual apenas o Cu possibilita a síntese de hidrocarbonetos, álcoois e aldeídos a partir da eletrorredução de CO<sub>2</sub> intriga a comunidade científica e é motivo de diversos estudos. Em um trabalho teórico de Bagger *et al.* (2017), avaliou-se a energia de adsorção de H e CO sobre Cu, Fe, Pd, Ni, Ru, Pt, Rh, Ir, Ag, Zn, Pb, Sn, Cd e Hg. Dentre os metais investigados, o Cu foi o único que apresentou energia de adsorção positiva para H\* e negativa para CO\*. Isso pode ser um fator importante para a produção de compostos C<sub>2+</sub>.

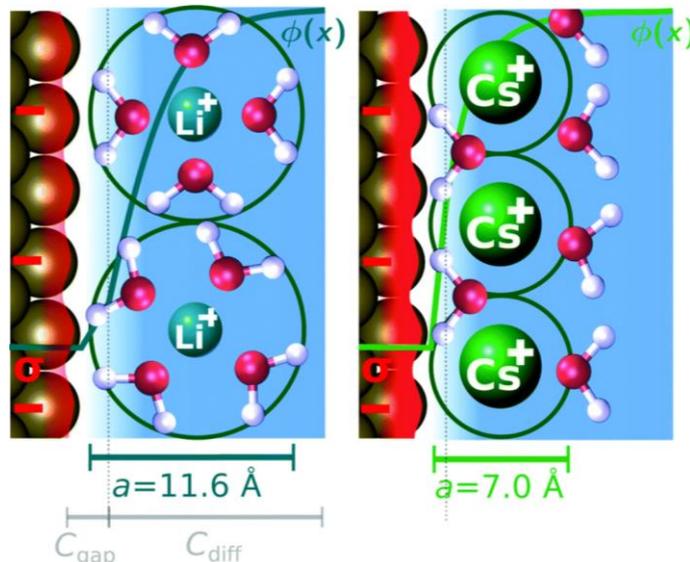
A seletividade aos produtos gasosos e líquidos também é motivo de diversos estudos. É de interesse da comunidade científica conhecer os fatores que podem favorecer a formação de um determinado produto. Em um sistema eletroquímico, a formação dos produtos é influenciada por diversos parâmetros, tais como o pH, a natureza química e física do catalisador, a composição do eletrólito e a concentração das espécies que o compõem, a geometria e a hidrodinâmica da célula eletroquímica, a composição da membrana, o fluxo de CO<sub>2</sub>, a temperatura e a pressão (BIRDJA et al., 2019; NITOPI et al., 2019; ZHANG et al., 2018). Por esse motivo, muitas vezes se torna muito complicado, ou até mesmo impossível, comparar resultados de seletividade de diferentes trabalhos. Quando couber uma comparação, é importante identificar e considerar as diferenças existentes entre os sistemas comparados.

Com respeito à composição do eletrólito, alguns trabalhos mostram que, para um mesmo catalisador, a formação de produtos C<sub>2+</sub> é favorecida na presença de cátions relativamente maiores (MURATA; HORI, 1991; RINGE et al., 2019). Para os metais alcalinos, por exemplo, de maneira geral a seletividade a produtos C<sub>2+</sub> diminui com o decréscimo do tamanho dos cátions: Cs<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup>. Essa tendência está relacionada com a reação de evolução de hidrogênio, que ocorre paralelamente à reação de redução de CO<sub>2</sub>. Hori e Murata (MURATA; HORI, 1991), com base na teoria de

Frumkin e levando em consideração o plano externo de Helmholtz (do inglês *outer Helmholtz plane*, OHP), explicaram que a camada de hidratação dos cátions diminui com o aumento do tamanho dos cátions e, por isso, próximo à superfície do eletrodo a reação de evolução de hidrogênio é minimizada na presença de cátions maiores e, desta forma, a redução de CO<sub>2</sub> é favorecida. Mais recentemente, complementando o estudo de Hori e Murata (1991), Ringe *et al.* (2019) desenvolveram um trabalho teórico sobre o impacto dos cátions na redução do CO<sub>2</sub> sobre Cu e Ag. Nesse trabalho, os autores mostraram a influência do tamanho dos cátions na concentração de moléculas de água próxima à superfície do eletrodo. Eles observaram que a camada de hidratação em Cs<sup>+</sup> é menor que em Li<sup>+</sup> (Figura 4). Esses resultados estão de acordo com a hipótese de Hori e Murata. Entretanto, embora a presença de cátions maiores possa minimizar a reação de evolução de hidrogênio e, portanto, aumentar a atividade na redução de CO<sub>2</sub>, a teoria não explica como os produtos C<sub>2+</sub> são favorecidos quando na presença de cátions maiores. Dois estudos recentes sugerem que o papel principal do cátion é agir como um promotor, estabilizando certos intermediários, tanto da redução de CO<sub>2</sub> quanto da redução do CO, na superfície de eletrodos que possuam interações eletrostáticas favoráveis com cátions solvatados (PÉREZ-GALLENT *et al.*, 2017; RESASCO *et al.*, 2017). Especificamente, a estabilização do campo eletrostático criada pelo cátion diminui a energia necessária para adsorção de CO<sub>2</sub>, formando CO<sub>2</sub>\* (considerado como adsorbato precursor para a síntese de produtos de 2 $\bar{e}$ ) e para a formação do dímero de CO (OCCO\*), que é considerado o precursor responsável para a síntese de C<sub>2+</sub> (RESASCO *et al.*, 2017). Isso explica as tendências observadas não apenas com o Cu, mas também é consistente com a melhoria da seletividade aos produtos de 2 $\bar{e}$  (CO e HCOOH) observados em Ag em Ag (RESASCO *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2016; THORSON; SIIL; KENIS, 2013) e Sn (RESASCO *et al.*, 2017). Isso, por si só, não explica a distribuição de produtos observada quando se aplica cátions de diferentes tamanhos. Para isso, os cálculos de DFT de Resasco *et al.* (2017) revelaram que cátions maiores hidratados são mais favorecidos energeticamente no plano externo de Helmholtz em relação aos menores, o que sugere que uma maior concentração de cátions se acumulará próximo à superfície com o aumento do tamanho do cátion, levando a um campo elétrico local maior. Os mesmos pesquisadores forneceram suporte para essa hipótese conduzindo experimentos em eletrólitos mistos, o que mostrou que apenas uma pequena porcentagem dos cátions maiores é necessária para observar sua influência nas taxas de formação de certos produtos da reação, onde, por exemplo, os autores observaram um aumento de magnitude

maior que 1 nas densidades parciais de corrente para  $C_2H_4$  e  $C_2H_5OH$  (RESASCO et al., 2017).

**Figura 4.** Efeito da concentração de moléculas de água próximas à superfície do eletrodo, promovido pela presença de cátions com tamanhos distintos.



Fonte: Ringe et al., 2019.

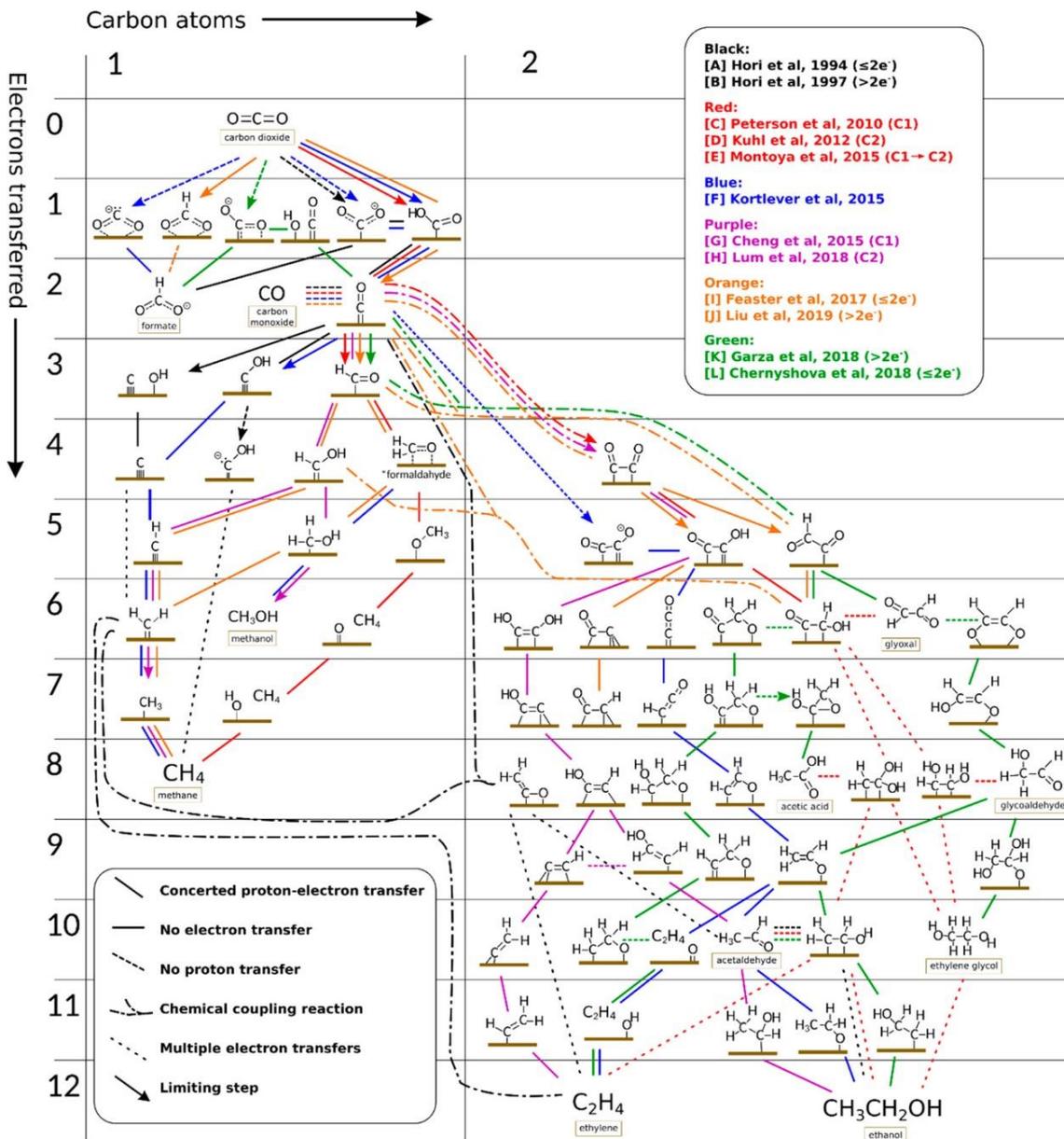
Outro parâmetro que pode influenciar na distribuição dos produtos é a estrutura cristalina dos catalisadores. Para os produtos gasosos, monocristais de Cu (100) levam à formação preferencial de  $C_2H_4$  em relação ao  $CH_4$ , enquanto monocristais de Cu(111) e Cu(110) conduzem principalmente à síntese de  $CH_4$  (CHRISTOPHE; DONEUX; BUESS-HERMAN, 2012; HORI et al., 1995; TAKAHASHI et al., 2002). Para elevados sobrepotenciais (mais negativos que -1.1 V vs ERH), o  $CH_4$  se torna o produto principal para todos os monocristais. Ressalta-se que, em potenciais mais negativos (< -1.1 V vs ERH), começa a ocorrer limitações na transferência de massa de  $CO_2$  da solução para a superfície do eletrodo. Em relação aos produtos líquidos, álcoois, como o etanol e o propanol, são preferencialmente formados em superfícies de Cu(100) em relação ao ácido fórmico, enquanto que em superfícies de Cu(111) o inverso foi observado (HORI et al., 1995, 2003; TAKAHASHI et al., 2002). Sobre essas superfícies monocristalinas de Cu, a produção de etanol é favorecida a -1.0 V vs ERH, potencial em que o  $C_2H_4$  também alcança sua máxima formação. Um comportamento similar também foi observado aplicando-se um eletrodo policristalino de Cu. Esse resultado indica que o  $C_2H_4$  e o etanol compartilham os mesmos intermediários. Os caminhos reacionais que levam à formação desses intermediários envolvem uma etapa comum a ambos, que consiste na redução do

CO<sub>2</sub> a CO. A hipótese de que o CO é um dos intermediários da redução de CO<sub>2</sub> para compostos C<sub>2+</sub> é suportada, por exemplo, pelo fato de haver um efeito do tamanho dos cátions na reação de redução do CO, similar àquele observado na reação de redução do CO<sub>2</sub>, conforme discutido anteriormente. Em particular, na presença de cátions relativamente maiores a seletividade da reação de redução de CO a produtos C<sub>2+</sub> também foi favorecida (MURATA; HORI, 1991). Resultados como este levaram pesquisadores a apontar o CO como um dos intermediários chave da redução do CO<sub>2</sub>. Posteriormente, outros estudos confirmaram essa hipótese. Sob condições similares de pH, composição do eletrólito e do catalisador, as reduções de CO e CO<sub>2</sub> a C<sub>2+</sub> resultam em compostos e distribuição de produtos similares (NITOPI et al., 2019). Assim, para formar produtos C<sub>2+</sub>, que envolvem uma transferência de carga de mais de 2 elétrons, a primeira etapa é a redução do CO<sub>2</sub> a CO, que compreende a transferência de apenas 2 elétrons. Nesse sentido, é importante que o catalisador seja ativo para reduzir CO<sub>2</sub> a CO e, além disso, tenha uma interação adequada com o CO para que a reação de formação de compostos C<sub>2+</sub> prossiga. Metais que formam ligações fortes com o CO terão os sítios ativos bloqueados por estas espécies, tornando-se assim inativos à formação de álcoois e hidrocarbonetos. Por outro lado, metais que formam ligações fracas com o CO irão desorvê-lo como produto antes que esta espécie possa reagir e formar produtos C<sub>2+</sub>. Metais como a Pt, por exemplo, que apresentam uma forte ligação com CO, são considerados catalisadores inadequados a serem aplicados na redução do CO<sub>2</sub>. A energia de ligação do CO em Cu também é apontada como uma das razões principais pelas quais o Cu é o único metal capaz de formar quantidades consideráveis de produtos C<sub>2+</sub> a partir do CO<sub>2</sub> (BIRDJA et al., 2019; NITOPI et al., 2019).

Recentemente, com base na literatura, Nitopi et al. (2019) sumarizaram as principais rotas reacionais da redução de CO<sub>2</sub> a produtos C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> em eletrodos de Cu, como pode ser observado na Figura 5. Vale a pena ressaltar que, em todos os principais mecanismos propostos na literatura, o CO é o intermediário chave para a síntese de hidrocarbonetos e álcoois. É importante notar também o quão complexo pode ser o mecanismo para a formação de compostos C<sub>2+</sub>, como o etanol, por exemplo. Nesses mecanismos, diversas etapas específicas devem ocorrer para que determinado produto possa ser formado. Na Figura 5, nota-se que o caminho reacional da síntese de etanol coincide, em sua quase totalidade, com o caminho reacional da síntese do eteno, diferenciando-se apenas nas últimas etapas. Entretanto, pouco se sabe sobre o impacto

das características do catalisador ou das condições reacionais na formação preferencial do álcool em relação ao hidrocarboneto. Assim, ainda que vários mecanismos já tenham sido propostos, muitas questões permanecem em aberto, por exemplo, quais características do catalisador ou quais condições de reação podem levar à formação de intermediários envolvidos na produção de um composto específico. Questões como essas podem ser esclarecidas em estudos mais aprofundados.

**Figura 5.** Possíveis mecanismos para a formação de compostos C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> a partir da redução do CO<sub>2</sub> sobre eletrodos de Cu, propostos na literatura e sumarizados por Nitopi et al., 2019.



Fonte: Nitopi et al., 2019.

Atualmente, na redução de CO<sub>2</sub> sobre Cu policristalino em solução de KHCO<sub>3</sub> (eletrólito largamente aplicado na redução de CO<sub>2</sub> devido ao seu baixo custo e boa condutividade elétrica), a eficiência faradaica para etanol atinge valores máximos de 10%. Embora a mudança de eletrólito e/ou a aplicação de superfícies de Cu com determinado arranjo atômico superficial possa favorecer a produção de etanol em relação a de outros produtos, como já descrito anteriormente, a seletividade ainda é consideravelmente baixa (< 25%). Uma outra estratégia para aumentar a seletividade da reação de redução de CO<sub>2</sub> a compostos C<sub>2+</sub> compreende a aplicação de eletrodos derivados de óxido de cobre (Cu<sub>x</sub>O) ao invés de eletrodos de Cu metálico. Na preparação de um eletrodo derivado de Cu<sub>x</sub>O, parte-se de um tarugo, disco ou fio de cobre metálico, previamente polido, com uma superfície lisa e homogênea. Esse material passa por um processo de oxidação, que dá origem a óxidos de cobre (alguns casos em formas de nanopartículas), e então é aplicado na reação de redução de CO<sub>2</sub>. Outra possibilidade é sintetizar (nano)partículas de Cu<sub>x</sub>O a partir de um sal de Cu e depositá-los em um suporte condutor (à base de carbono, por exemplo). Como o potencial de redução padrão do óxido de Cu é positivo para ambos estados de oxidação ( $Cu^{2+} + \bar{e} \leftrightarrow Cu^+$   $E^o = 0,159 V$ ;  $Cu^+ + \bar{e} \leftrightarrow Cu$   $E^o = 0,520 V$ ), mesmo partindo de um eletrodo de Cu<sub>x</sub>O, necessariamente o Cu se encontra na fase metálica, uma vez que as reações de redução acontecem em potenciais negativos (< -0,1 V vs ERH para CO e entre -0,8 V e -1,1 V vs ERH para etanol e eteno, por exemplo). Por isso, eles são comumente chamados de eletrodos derivados de óxidos (do inglês *oxide-derived electrodes* - OD). Eletrodos derivados de óxidos têm sido largamente estudados, pois apresentam desempenhos catalíticos para a síntese de compostos C<sub>2+</sub> muito superiores em relação aos dos eletrodos de Cu metálico. Por exemplo, Ren et al. (2015) mostraram que, em -0,99 V vs ERH, discos de Cu eletropolidos produzem eteno com eficiência faradaica de 13,8% e quantidades negligenciáveis de etanol. Por outro lado, aplicando os mesmos discos de Cu sob condições reacionais similares, mas previamente oxidados (CuOD), os autores encontraram valores de eficiência faradaica de 34,3% e 16,4% para o eteno e etanol, respectivamente, o que representa um aumento significativo em comparação com os discos de Cu eletropolidos.

Além de CuOD, o desempenho na redução de CO<sub>2</sub> à CO e HCOO<sup>-</sup> também foi aprimorado aplicando-se materiais derivados de óxidos de zinco, ouro, prata e chumbo (ZnOD, AuOD, AgOD e PbOD) (CHEN; LI; KANAN, 2012; GENG et al., 2018; LEE;

KANAN, 2015; MA et al., 2016). Os fatores que levam às maiores seletividade e atividade dos eletrocatalisadores OD ainda são debatidos na literatura. Acredita-se que o aumento da estabilização do adsorbato  $\text{CO}_2^*$  na superfície do catalisador contribua para o melhor desempenho catalítico dos materiais derivados de óxidos metálicos (CHEN; LI; KANAN, 2012). O porquê disso tem sido investigado em diversos estudos e há diferentes interpretações para esse comportamento. A maior rugosidade superficial dos eletrocatalisadores OD é apontada como um dos principais fatores responsáveis (BIRDJA et al., 2019; PANDER et al., 2018). Com uma rugosidade maior, uma área superficial consideravelmente maior está disponível à reação. Desta forma, uma maior quantidade de  $\text{CO}_2$  pode se adsorver na superfície do eletrodo e, conseqüentemente, o desempenho catalítico é melhorado. Além disso, efeitos eletrônicos e geométricos ocasionados pela rugosidade superficial também podem impactar no desempenho do material. Devido à rugosidade da superfície, há muitos defeitos na sua estrutura, como contornos de grãos, degraus, quinas, buracos, etc. (WANG et al., 2019a). Sabe-se que defeitos superficiais são sítios ativos altamente energéticos devido ao menor número de coordenação dos átomos nesses locais. Assim, diversos autores afirmam que o desempenho catalítico de eletrocatalisadores OD é melhorado devido à maior área superficial e à maior concentração de defeitos estruturais (BIRDJA et al., 2019; PANDER et al., 2018; WANG et al., 2019a). Por outro lado, um outro fator que alguns autores apontam como determinante para a melhoria do desempenho catalítico dos materiais OD é a presença de oxigênios superficiais resultantes de óxidos estáveis. Segundo esses autores, estas espécies podem permanecer na superfície do catalisador mesmo quando o material se encontra em um ambiente com um sobrepotencial maior que o potencial referente à redução dos óxidos (BIRDJA et al., 2019; PANDER et al., 2018). Embora não haja um consenso na literatura a respeito da influência da rugosidade superficial e da presença dos oxigênios superficiais no desempenho de eletrocatalisadores OD, é indiscutível que eles representam uma classe de materiais promissores para a síntese de compostos  $\text{C}_{2+}$  a partir da redução de  $\text{CO}_2$ . Por esse motivo, eletrodos OD serão aplicados neste trabalho.

Outro fator que também influencia no desempenho catalítico é a geometria e o tamanho das partículas. Loiudice et al. (2016) sintetizaram nanoesferas e nanocubos de Cu com diferentes tamanhos (por métodos não-eletroquímicos), depositaram as partículas sobre carbono vítreo (suporte condutor e inerte nas condições reacionais) e aplicaram na redução de  $\text{CO}_2$ . Os resultados mostraram uma maior eficiência faradaica para produção

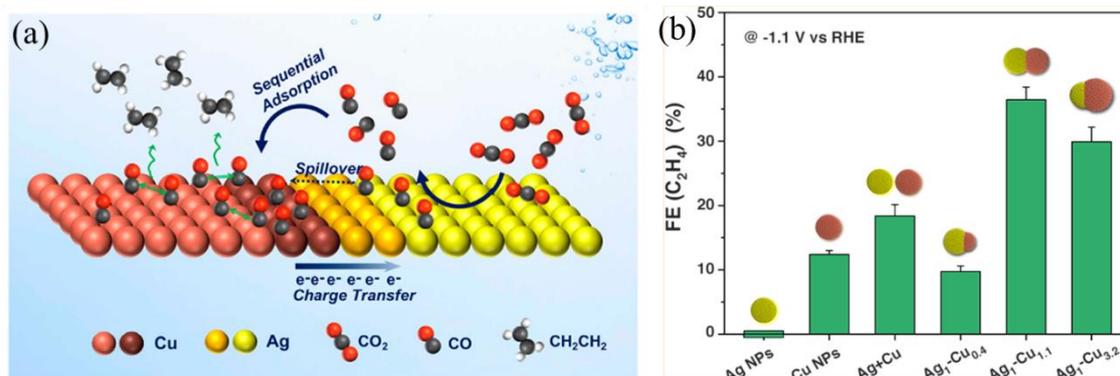
de compostos  $C_{2+}$  sobre nanoesferas de Cu com diâmetros de partículas de 7,5 nm em relação a nanoesferas de Cu com diâmetros de partículas de 27 nm onde, por exemplo, a eficiência faradaica para  $C_2H_4$  foi de ~20% para as nanoesferas de 7,5 nm de diâmetro contra ~10% para as nanoesferas de 27 nm. O efeito da geometria também foi avaliado nesse trabalho. Especificamente, nanocubos de Cu com arestas de 44 nm apresentaram uma eficiência faradaica de ~40% para  $C_2H_4$ , que representa o dobro do observado quando foram aplicadas as nanoesferas de 7,5 nm. Além disso, a eficiência faradaica a  $H_2$  foi menor para os nanocubos (~20%) do que as nanoesferas (~25% para nanoesferas de 7,5 nm e ~55% para nanoesferas de 27 nm), o que indica que a reação de evolução de  $H_2$ , reação paralela à redução do  $CO_2$ , foi minimizada sobre os nanocubos. Esse melhor resultado encontrado para os nanocubos em relação às nanoesferas foi atribuído à estrutura cristalina dos materiais, onde por difratometria de raios-X foi possível determinar que os nanocubos apresentaram facetas (100) enquanto as nanoesferas são polifacetadas e como já apresentado anteriormente nesta seção, quando foram apresentados estudos com monocristais de Cu (HORI et al., 1995, 2003; TAKAHASHI et al., 2002), materiais com exposição preferencial de facetas (100) são mais ativos para formar compostos  $C_{2+}$  em relação a materiais com facetas (100) e (110) majoritariamente expostas.

Outra estratégia compreende também aplicação de materiais bimetálicos na intenção de melhorar a seletividade aos compostos  $C_{2+}$ . Os materiais bimetálicos podem favorecer a síntese de produtos  $C_{2+}$  em comparação com os catalisadores monometálicos por diversos motivos, incluindo mudanças nas propriedades eletrônicas do catalisador, aumento dos defeitos superficiais e alteração da geometria da partícula (ZHANG et al., 2018). Efeitos eletrônicos decorrem de mudanças eletrônicas do metal hospedeiro após a adição de um outro elemento, que pode alterar a força de ligação dos adsorbatos intermediários na superfície do catalisador (KITCHIN et al., 2004). Já uma mudança na geometria da partícula e no arranjo atômico superficial pode alterar a maneira como os adsorbatos interagem com a superfície e uns com os outros. Além disso, nos materiais bimetálicos, também podem existir sítios ativos bifuncionais, ou seja, espécies metálicas vizinhas que desempenham diferentes papéis catalíticos. Ag, Au e Zn são altamente seletivos para a produção de CO a partir da redução do  $CO_2$  (HORI, 2008). Nesse sentido, muitos autores têm proposto a aplicação de eletrodos bimetálicos de Cu-M (onde M = Ag, Au ou Zn) com o intuito de melhorar a formação de CO e intensificar o acoplamento

C-C (FENG et al., 2018; HUANG et al., 2019; MORALES-GUIO et al., 2018). Os resultados comprovam que a formação de CO é favorecida em eletrodos bimetálicos e demonstram que, por efeitos sinérgicos, a atividade ou a seletividade aos produtos C<sub>2+</sub> é relativamente maior nesses materiais (FENG et al., 2018; HUANG et al., 2019; MORALES-GUIO et al., 2018).

Huang *et al.* (2019) estudaram o papel da interface metálica Ag-Cu de materiais bimetálicos aplicados à redução de CO<sub>2</sub> e mostraram que os sítios de Ag fornecem um elevado fluxo de CO para os sítios de Cu adjacentes, melhorando assim a formação de dímeros de CO que, na sequência, são reduzidos a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Figura 6a). Nesse trabalho, inicialmente, os autores aplicaram uma mistura física de Ag e Cu e verificaram um aumento de 1,5 vezes na eficiência faradaica para a produção de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> em relação às nanopartículas de Cu (Figura 6b). Desse modo, validou-se a contribuição da Ag para promover uma maior formação de CO e favorecer a produção de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Além disso, nesse mesmo trabalho, foram investigados também bimetálicos de Ag/Cu, com diferentes composições e extensões da interface Ag-Cu. De acordo com os resultados mostrados na Figura 6b, dentre os materiais estudados, a produção de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> foi máxima no Ag<sub>1</sub>-Cu<sub>1.1</sub> (Figura 6b). Portanto, necessita-se de um equilíbrio entre as concentrações de Ag e Cu para atingir uma interface Ag-Cu adequada e, conseqüentemente, a máxima produção de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Na interface Cu-Ag há doação de elétrons do Cu para a Ag. Dessa forma, o cobre reduz a sua carga eletrônica e, de acordo com estudos anteriores (ZHOU et al., 2018), isso aumenta a força da ligação do CO na superfície catalítica, o que facilita o acoplamento do CO e posterior formação do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Além disso já foi comprovado que existe uma ótima densidade eletrônica do Cu, que maximiza a produção de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (ZHOU et al., 2018). Na mistura física de nanopartículas de Ag e Cu, a interface entre a prata e o cobre é limitada pelo volume das partículas, já nos bimetálicos de Ag/Cu, a interface é ampliada por meio do tamanho reduzido dos domínios de Cu, o que permite que o estado parcial de oxidação do Cu seja modulado e se atinjam condições mais favoráveis à formação do dímero de CO e, a seguir, do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

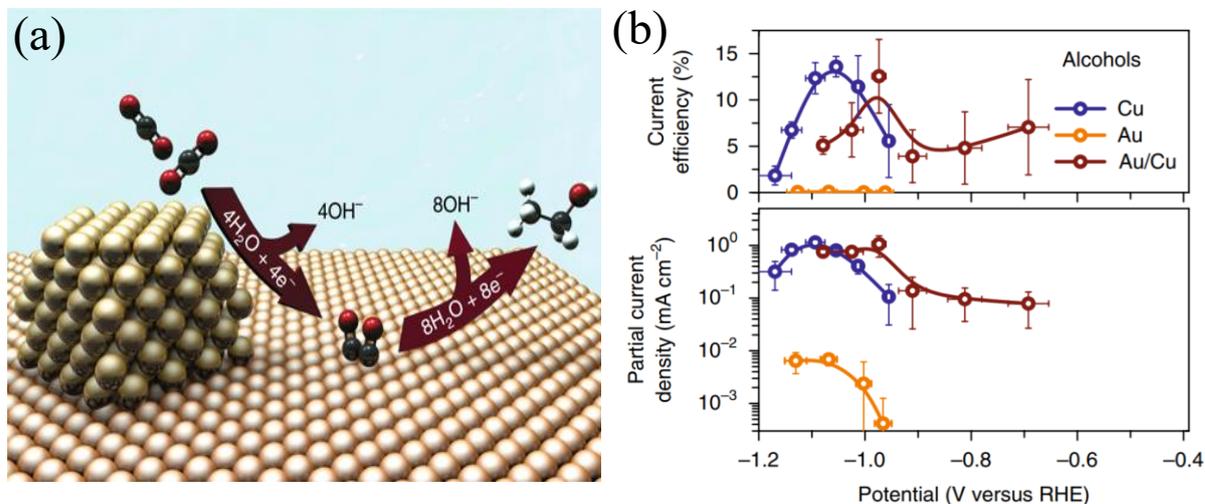
**Figura 6.** (a) Representação esquemática do mecanismo proposto de formação do  $C_2H_4$  em nanodímeros de Ag/Cu, em que o  $CO_2$  é reduzido a CO nos sítios de Ag e, por spillover ou adsorção sequencial, é transferido para os sítios de Cu para a redução a  $C_2H_4$ , e representação esquemática do efeito eletrônico causado pela transferência de carga na interface metálica entre Ag e Cu que os conecta intimamente. (b) Desempenho dos diferentes materiais em termos da eficiência faradaica para a produção de  $C_2H_4$ , em  $-1,1 V$  vs ERH.



Fonte: Huang et al., 2019.

Além de Ag/Cu, Au/Cu também foi avaliado. Recentemente, Morales-Guio *et al.* (2018) reportaram o uso de um eletrodo bimetálico de Au e Cu, em que nanopartículas de ouro foram depositadas em uma folha de cobre policristalina (Figura 7a) para redução de  $CO_2$  a álcoois. Os autores mostraram que o material é ativo em baixos sobrepotenciais, apresenta produtividade 100 vezes maior à formação de produtos contendo  $C_2$  em relação à formação de metano ou metanol e, além disso, favorece a geração de álcoois frente a hidrocarbonetos. De acordo com o ilustrado na Figura 7, os sítios de Au são importantes para a redução do  $CO_2$  a CO e o intermediário CO é reduzido a álcoois, como o etanol e o *n*-propanol, nos sítios de cobre. Devido à sinergia entre o Au e o Cu, o material bimetálico de Au e Cu exibe maior atividade e seletividade à formação de álcoois, em menores sobrepotenciais (Figura 7b), em comparação com os materiais de ouro e cobre separados.

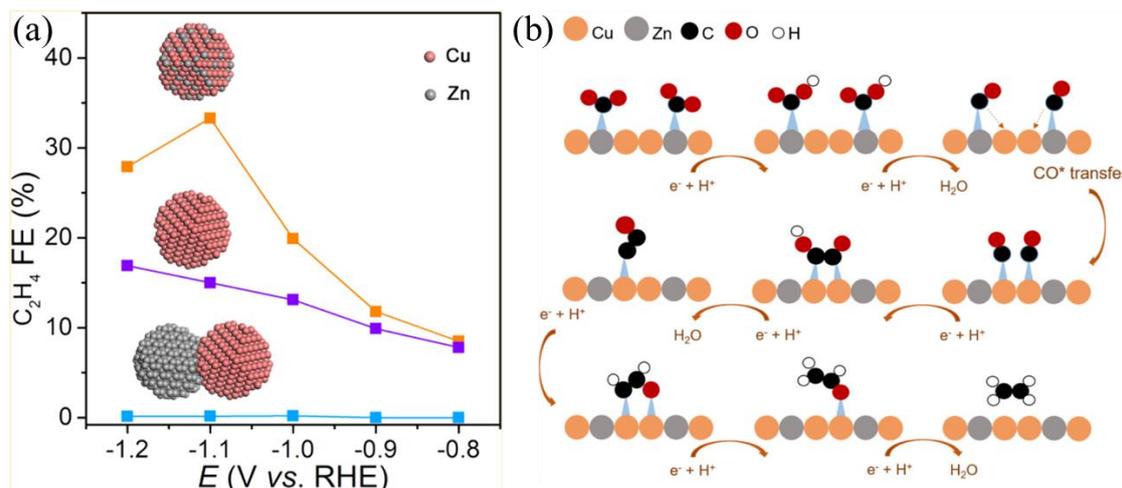
**Figura 7.** (a) Representação esquemática do mecanismo proposto de formação de álcoois em um eletrodo bimetálico de Au/Cu. (b) Eficiência de corrente e densidade de corrente parcial para a formação de álcoois em Cu, Au e em material bimetálico de Au/Cu.



Fonte: Moreales-Guio, 2018.

A utilização de um metal não-nobre como o Zn, ao invés de Au ou Ag, é uma estratégia que também tem sido empregada, dada a possibilidade de reduzir o  $\text{CO}_2$  a CO com um custo muito menor que aquele associado ao emprego de Au ou Ag. No trabalho de Feng *et al.* (2018), a liga metálica de  $\text{Cu}_4\text{Zn}_1$ , preparada por ablação a laser em meio aquoso, foi aplicada à redução de  $\text{CO}_2$  e apresentou uma seletividade de 33,3% para a produção de  $\text{C}_2\text{H}_4$  em um potencial de -1,1 V vs ERH. Neste mesmo potencial, aplicando-se apenas cobre ou uma mistura física de Cu e Zn, obteve-se uma eficiência faradaica para a produção de etileno de 15% e 1%, respectivamente (Figura 8a). Os autores sugeriram que os sítios de Zn são responsáveis pela geração de grande quantidade de espécies intermediárias  $\text{CO}^*$  que são então transferidas para os sítios vizinhos de Cu (Figura 8b), onde formam-se dímeros que precedem a produção de  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

**Figura 8.** (a) Eficiências faradaicas para a síntese de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> em Cu, em uma mistura física de Cu/Zn e em uma liga de Cu<sub>4</sub>Zn<sub>1</sub>. (b) Representação esquemática do mecanismo de redução catalítica do CO<sub>2</sub> na superfície metálica de uma liga de CuZn.

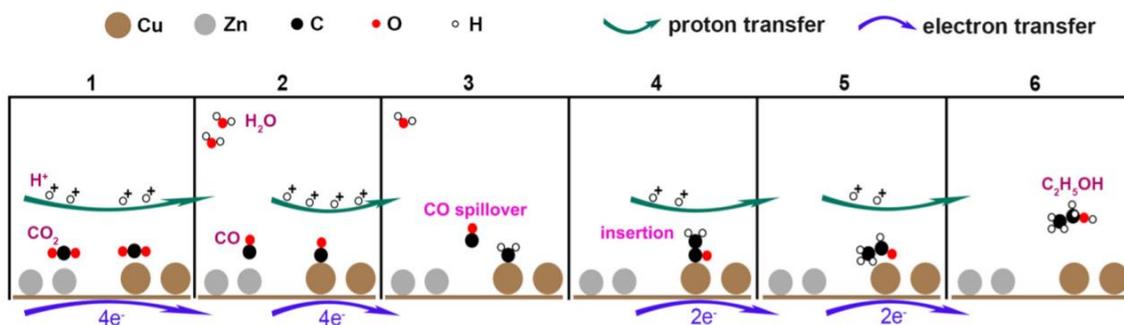


Fonte: Feng et al., 2018.

Em outro estudo de Ren et al. (2016), catalisadores bimetálicos de Cu<sub>x</sub>Zn, preparados por eletrodeposição de Zn em folhas de Cu, foram aplicados à redução de CO<sub>2</sub> e mostraram-se mais seletivos à formação de etanol em relação ao etileno que quando aplicado apenas Cu puro (Zn puro não foi ativo para a formação de compostos C<sub>2+</sub>). Com base em evidências espectroscópicas, os autores propuseram um mecanismo para justificar como os átomos de Cu e Zn nos catalisadores de Cu<sub>x</sub>Zn atuam sinergicamente, intensificando a formação de etanol (Figura 9). De acordo com este mecanismo, do estágio 1 ao 2, quatro prótons e quatro elétrons reduzem duas moléculas de CO<sub>2</sub> a CO em sítios de Cu e Zn; do estágio 2 ao 3, quatro prótons e quatro elétrons reduzem o \*CO a \*CH<sub>2</sub> no Cu, enquanto a molécula de CO produzida no Zn desorve e migra para as proximidades do \*CH<sub>2</sub>; do estágio 3 ao 4, o CO é inserido no intermediário \*CH<sub>2</sub> para formar \*COCH<sub>2</sub>; do estágio 4 ao 5, dois prótons e dois elétrons reduzem o \*COCH<sub>2</sub> a \*CH<sub>3</sub>CHO; e, finalmente, do estágio 5 ao 6, dois prótons e dois elétrons reduzem \*CH<sub>3</sub>CHO a CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (etanol). Os prótons transferidos são provenientes de moléculas de água. Ainda que esse mecanismo não esteja de acordo com os principais mecanismos reportados na literatura (Figura 5), nos quais a ligação C-C provém do dímero de CO, indiscutivelmente a aplicação de um eletrodo bimetálico de Cu/Zn mostrou-se interessante à síntese de etanol. Variando a quantidade de Zn no material bimetálico, a seletividade a etanol em relação ao etileno, definida pela razão entre suas respectivas eficiências faradaicas (EF<sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</sub>/EF<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>), foi aumentada em até doze vezes (Figura 10).

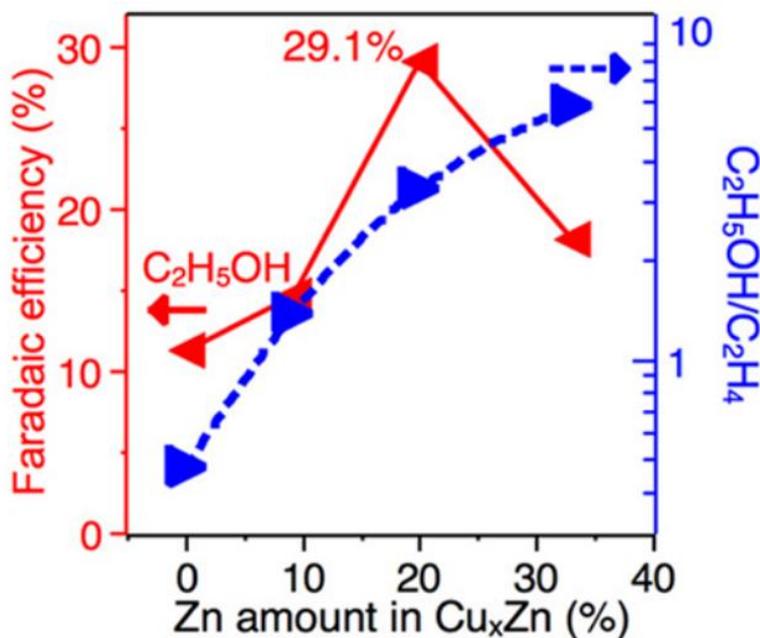
A formação de etanol foi maximizada no Cu<sub>4</sub>Zn em -1,05 V vs ERH, com notável eficiência faradaica e densidade de corrente (normalizada pela área geométrica) de 29,1% e - 8,2 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. A eficiência faradaica a etanol se manteve constante nas 5 primeiras horas de teste, decaindo para 25.2% após 10 horas de reação.

**Figura 9.** Mecanismo proposto para a redução de CO<sub>2</sub> a etanol em um material bimetálico de Cu<sub>x</sub>Zn em 0,1 M KHCO<sub>3</sub>.



Fonte: Ren et al., 2016.

**Figura 10.** Eficiência faradaica para a formação de etanol e razão entre as eficiências faradaicas para produção de etanol e etileno em eletrocatalisadores de Cu<sub>x</sub>Zn em função do teor de Zn nos materiais. Valores tomados em -1,05 V vs ERH.



Fonte: Ren et al., 2016.

Visto que a composição química de eletrocatalisadores bimetálicos de Cu e Zn influencia no desempenho desses materiais na síntese de C<sub>2+</sub> e também que catalisadores

OD apresentam melhora significativa na redução de CO<sub>2</sub> a C<sub>2+</sub>, uma estratégia que parece ser promissora seria empregar eletrodos de Cu e Zn com diferentes composições à eletrorredução de CO<sub>2</sub> e avaliar como o tratamento oxidativo desses materiais (Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>OD) afeta a seletividade da reação à produção aos compostos C<sub>2+</sub>. Essa estratégia será aplicada neste trabalho.

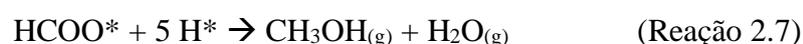
## **2.2. Hidrogenação do CO<sub>2</sub> com vapor de água**

Diferentemente da redução eletroquímica, a hidrogenação do CO<sub>2</sub> é realizada principalmente por via gasosa. Desta maneira, o H atômico que serve à hidrogenação da molécula de CO<sub>2</sub> provém do H<sub>2</sub> e não da H<sub>2</sub>O. Nesse sistema, aplicando-se catalisadores à base de Cu se observa principalmente CO e metanol como produtos da reação e é desprezível a geração de compostos C<sub>2+</sub>. Por exemplo, à 220 °C e 6,5 bar, com Cu/SiO<sub>2</sub> como catalisador, Fisher, Woo e Bell (1997) encontraram uma seletividade de 34% a metanol e 66% a CO. Por esse motivo, catalisadores à base de Cu são tradicionalmente empregados em estudos que visam a síntese de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Um dos objetivos desta tese é avançar no entendimento dos fatores que influenciam a reação catalítica de CO<sub>2</sub> a compostos C<sub>2+</sub> sobre materiais à base de Cu. Para tanto, além do que foi exposto na Seção 2.1.2 sobre a eletrorredução de CO<sub>2</sub> para compostos C<sub>2+</sub>, é necessário apresentar agora a fronteira do conhecimento sobre a hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> em fase gasosa, ou seja o que já se sabe a respeito do mecanismo reacional de CO<sub>2</sub> sobre materiais de Cu e do impacto das características dos catalisadores e do ambiente reacional na promoção de ligações C-C. Portanto, visando aumentar gradualmente a complexidade do sistema em estudo, serão apresentados inicialmente os fundamentos principais da hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol em catalisadores à base de Cu e, a seguir, serão abordados estudos sobre a hidrogenação de CO<sub>2</sub> para C<sub>2+</sub>.

### **2.2.1. Hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol sobre catalisadores à base de Cu**

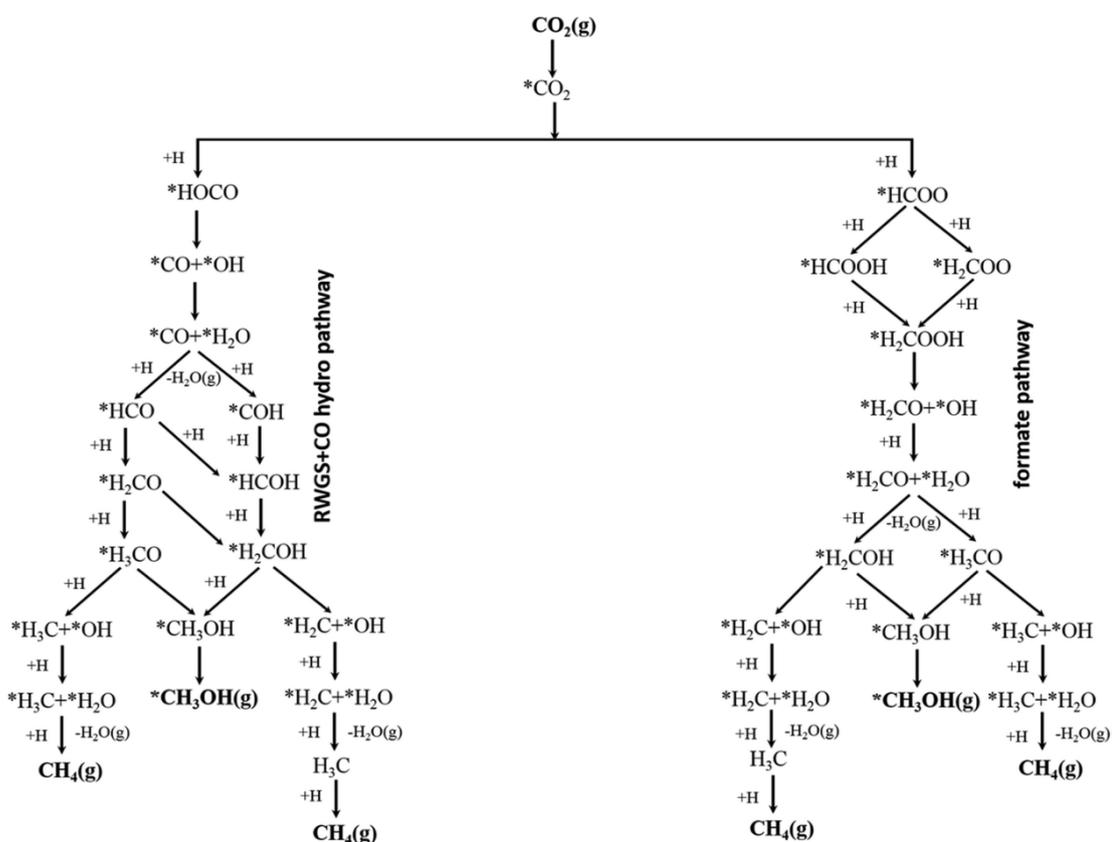
Catalisadores à base de Cu são muito empregados em reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014). Mais especificamente, aqueles à base de Cu/ZnO são os mais comumente estudados porque esses materiais são utilizados no processo industrial de síntese de metanol, a partir da mistura de CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. Por isso,

a maior parte das informações disponíveis sobre o mecanismo reacional da hidrogenação de CO<sub>2</sub> em fase gasosa teve origem em estudos envolvendo catalisadores à base de Cu/ZnO. Os esforços para entender a natureza dos sítios ativos em catalisadores de Cu/ZnO tem levado a diversas discussões sobre o papel do ZnO, já que o Cu puro resulta em desempenhos relativamente piores em termos da formação de metanol. Duas possibilidades são geralmente consideradas. A primeira envolve uma sinergia entre os elementos componentes do material. Neste caso, na interface entre o Cu e o ZnO, este último poderia atuar como um modificador estrutural, reservatório de hidrogênio ou promotor direto para a ativação da ligação do CO<sub>2</sub> (KONDRAT et al., 2016; MARTIN et al., 2016b). A outra possibilidade compreende modificações estruturais do material como consequência do processo de pré-tratamento da amostra com hidrogênio. Em particular, discute-se a formação de uma liga de CuZn altamente ativa ou de pequenas partículas de Zn metálico sobre a superfície do Cu. Estes processos podem resultar da redução parcial do ZnO (KULD et al., 2016, 2014; NAKAMURA; CHOI; FUJITANI, 2003). De fato, diversas modificações estruturais podem ocorrer durante os processos de calcinação e pré-tratamento da amostra e, adicionalmente, materiais com características variadas podem ser obtidos em função dos métodos de síntese aplicados. Embora não haja um consenso com respeito à forma e ao papel do zinco na produção de metanol em catalisadores de Cu/ZnO, os autores concordam que este processo ocorre por duas rotas principais, que incluem: (i) a reação reversa à de deslocamento gás-água, do inglês *Reverse Water Gas-Shift* – RWGS (Reação 2.4), seguida pela hidrogenação do CO a metanol (Reação 2.5), normalmente denominada como “rota RWGS+hidroCO”; e (ii) a hidrogenação direta do CO<sub>2</sub> ao intermediário HCOO\* (Reação 2.6), seguida pela sua hidrogenação e dissociação a metanol (Reação 2.7), denominada como “rota do formiato”, em alusão ao intermediário HCOO\*. Por meio destas rotas, além de metanol, forma-se também metano como produto da reação (Reação 2.8).



A Figura 11 mostra um esquema detalhado da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  sobre catalisadores de Cu/ZnO através das rotas (i) e (ii), abrangendo prováveis intermediários envolvidos nas sínteses de metanol e metano. Resumidamente, pela rota RWGS+hidroCO, o  $\text{CO}_2$  é inicialmente reduzido a CO e, então, o carbono é hidrogenado a  $\text{CH}_3$  e o oxigênio a OH, formando o metanol. Em paralelo, pode haver o rompimento da ligação C-O e a hidrogenação do carbono a  $\text{CH}_4$ . Por outro lado, pela rota do formiato o  $\text{CO}_2$  é hidrogenado diretamente ao intermediário formiato, que por sua vez é hidrogenado com subsequente rompimento de uma ligação C-O, formando o intermediário  $^*\text{H}_2\text{CO}$  e, por fim, o  $^*\text{H}_2\text{CO}$  é hidrogenado por ligação com carbono e oxigênio, formando o metanol. O  $\text{CH}_4$  pode ser também formado como um produto da reação através do rompimento da ligação C-O e a imediata hidrogenação do carbono.

**Figura 11.** Esquema representativo da conversão de  $\text{CO}_2$  a CO,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$  por dois caminhos distintos: “rota RWGS+hidroCO” e “rota do formiato”.



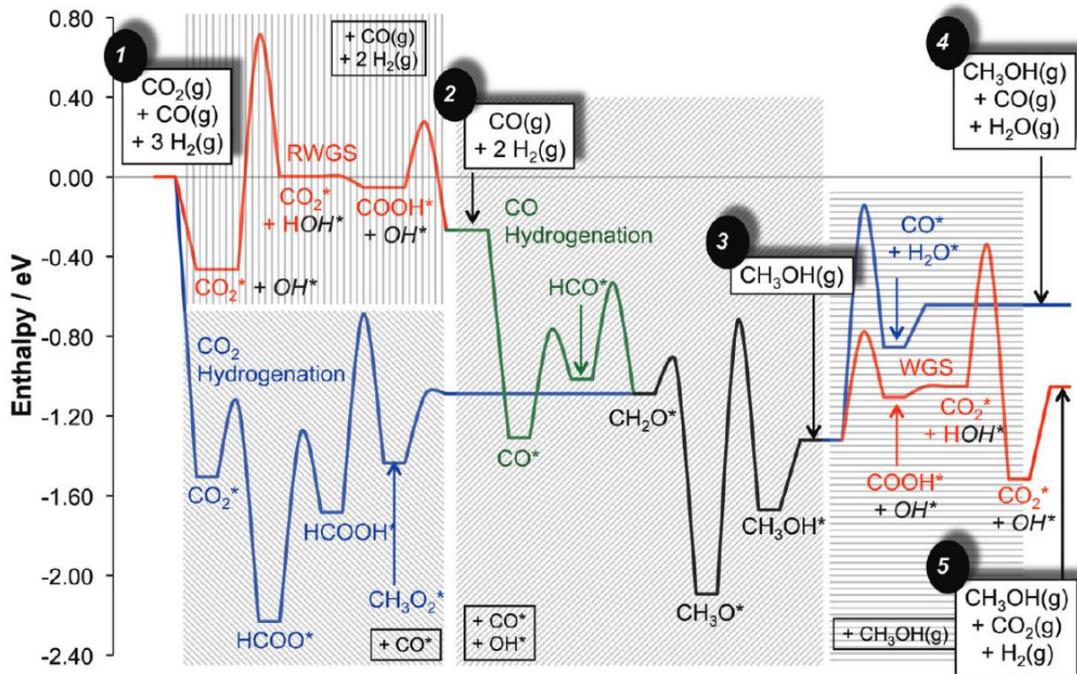
Fonte: Porosoff, Yan e Chen, 2016.

Muitos estudos têm se concentrado em determinar a rota preferencial para a formação do metanol a partir do CO<sub>2</sub>. Estudos teóricos têm auxiliado no esclarecimento dessa questão e diversos trabalhos indicam que a rota do formiato é a que contribui mais significativamente à produtividade desse álcool (GRABOW; MAVRIKAKIS, 2011; HU; TAKAHASHI; NAKATSUJI, 1999; NIE et al., 2018; WANG et al., 2017; YANG et al., 2010). Por exemplo, Grabow e Mavrikakis (2011) mostraram que, em um sistema operando em condições reacionais de T = 227 °C, P = 30 bar, y<sub>CO</sub> = 0,05, y<sub>CO2</sub> = 0,05 e y<sub>H2</sub> = 0,90, cerca de 2/3 da produção total de metanol é proveniente do intermediário formiato, enquanto os outros aproximadamente 1/3 são oriundos da via que envolve a hidrogenação do CO. É importante destacar que neste trabalho de Grabow e Mavrikakis a corrente de alimentação de gases incluiu CO como reagente, além de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Possivelmente, a contribuição da rota RWGS+hidroCO poderia ser ainda menor na ausência de CO na corrente de reagentes. Neste caso, o CO<sub>2</sub> seria a única fonte de carbono na alimentação e o CO presente no meio reacional seria aquele proveniente exclusivamente da redução do CO<sub>2</sub> via RWGS. Assim, a dificuldade adicional na produção de metanol pela rota do CO estaria associada ao fato de que, além das barreiras energéticas da produção do metanol, aquelas relacionadas com a RWGS também deveriam ser superadas.

As barreiras energéticas da hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre Cu/ZnO foram calculadas por Grabow e Mavrikakis, considerando três possíveis rotas de reação: a da hidrogenação direta do CO<sub>2</sub>, a da hidrogenação direta do CO e a da RWGS+hidroCO. Os resultados destes estudos são apresentados na Figura 12. Nessa figura, as linhas azul, vermelha, verde e preta correspondem, respectivamente, ao caminho reacional da hidrogenação do CO<sub>2</sub> via intermediário formiato, RWGS+hidroCO, ao caminho reacional da hidrogenação direta do CO e ao caminho em comum entre as rotas reacionais investigadas. Assim, a rota completa da hidrogenação do CO<sub>2</sub> via intermediário formiato é: linha azul na etapa 1 → linha preta na etapa 3 → linha azul na etapa 4. Já o caminho reacional completo da hidrogenação do CO<sub>2</sub> via RWGS é: linha vermelha na etapa 1 → linha verde na etapa 2 → linha preta na etapa 3 → linha vermelha na etapa 5. E, finalmente, o caminho reacional da hidrogenação direta do CO inicia-se pela linha verde na etapa 2 e se encerra na linha preta na etapa 3. As etapas adicionais das rotas do formiato (etapa 4) e da RWGS+hidroCO (etapa 5) são necessárias para que os balanços atômico e de sítios se completem. Particularmente, nas reações CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>\* → CH<sub>2</sub>O\* + OH\* e COOH\* → CO\* + OH\* (final da etapa 1) das rotas do formiato e RWGS+hidroCO, respectivamente, há a

formação de  $\text{OH}^*$  que deve ser hidrogenado à  $\text{H}_2\text{O}^*$  e, então, se desorver como  $\text{H}_2\text{O}$  (etapa 4) ou reagir com o  $\text{CO}^*$  e formar  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Os resultados mostrados na Figura 12 sugerem que, em princípio, a hidrogenação direta do CO seria a reação dominante para a produção de metanol, pois (i) é mais exotérmica em comparação com a hidrogenação do  $\text{CO}_2$ ; (ii) a maior barreira energética presente na rota do CO é a de hidrogenação do intermediário  $\text{CH}_3\text{O}^*$  a  $\text{CH}_3\text{OH}^*$  (linha preta na etapa 3), uma etapa que também está presente na rota de hidrogenação do  $\text{CO}_2$ ; e (iii) na hidrogenação do  $\text{CO}_2$  há uma barreira altamente energética, que consiste na hidrogenação do  $\text{OH}^*$  a  $\text{H}_2\text{O}^*$ . Entretanto, como mencionado anteriormente, apenas cerca de 1/3 da produção do metanol é originada da hidrogenação do CO. Segundo os autores, esta diferença pode ser explicada pela ocorrência de reações paralelas, em que o  $\text{CO}^*$  é consumido mais rapidamente em relação à sua hidrogenação a  $\text{HCO}^*$ . Uma possibilidade inclui o caminho em que o  $\text{CO}^*$  reage com  $2\text{OH}^*$  para formar  $\text{COOH}^* + \text{OH}^*$ . Eventualmente, estas espécies podem reagir, formando  $\text{CO}_2^* + \text{H}_2\text{O}^*$ . Esse caminho reacional não apenas consome CO, mas também facilita a formação de  $\text{H}_2\text{O}$ , contornando a etapa  $\text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* + *$ , que é altamente energética.

**Figura 12.** Energia potencial de superfície para a síntese de metanol.

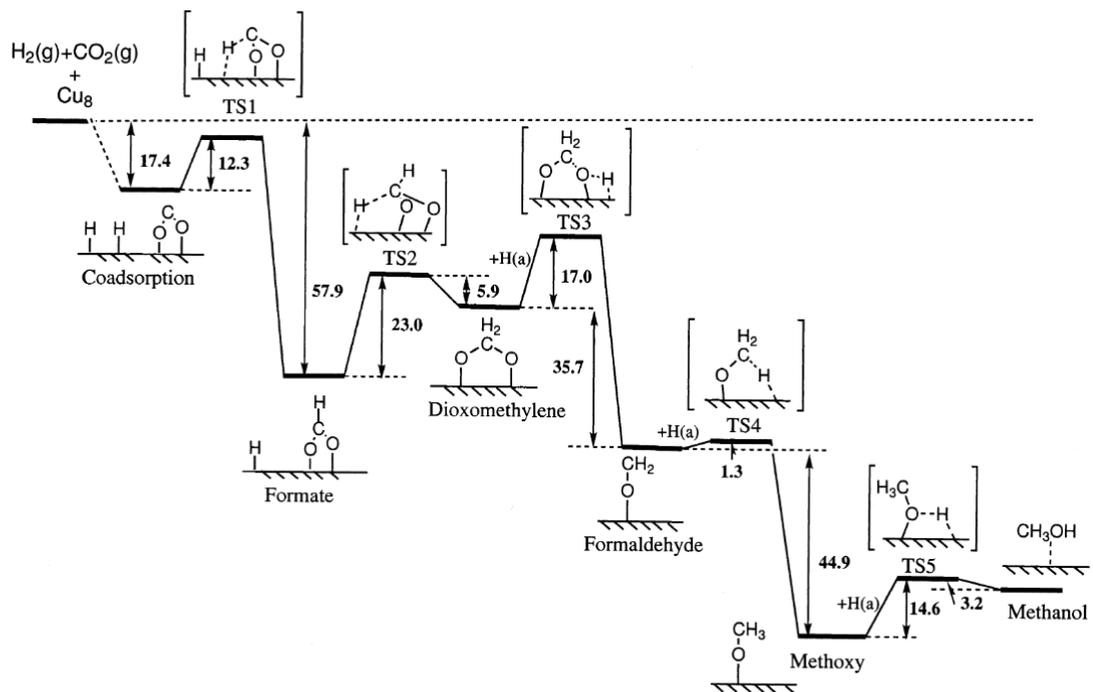


Fonte: Grabow e Mavrikakis, 2011.

Outros trabalhos, como o de Hu *et al.* (1999), tem mostrado que a hidrogenação do formiato adsorvido é a etapa limitante para a formação do metanol e não a do intermediário  $\text{CH}_3\text{O}^*$  (Figura 13), como reportado nos estudos de Grabow e Mavrikakis. Os resultados de Hu *et al.* revelaram que a hidrogenação do  $\text{HCOO}^*$  a  $\text{H}_2\text{COO}^*$  deve superar uma barreira de  $23 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\sim 1 \text{ eV}$ ), enquanto que a hidrogenação do  $\text{CH}_3\text{O}^*$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$  exige apenas  $14,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\sim 0,63 \text{ eV}$ ). Analisando-se de forma mais cuidadosa os estudos de Hu *et al.* e os de Grabow e Mavrikakis, nota-se que foram feitas considerações diferentes sobre os intermediários da hidrogenação do formiato. Isso pode explicar a aparente divergência entre esses trabalhos no que diz respeito à etapa limitante da formação de metanol a partir da hidrogenação de  $\text{CO}_2$ . Especificamente, Grabow e Mavrikakis calcularam as barreiras energéticas envolvidas na reação considerando que a hidrogenação do formiato pode ocorrer tanto pela ligação com carbono quanto com oxigênio (Figura 14). Por outro lado, Hu *et al.* assumiram que a hidrogenação do formiato ocorre apenas pelo carbono. Deste modo, no trabalho de Grabow e Mavrikakis a via que inclui o intermediário  $\text{H}_2\text{COO}^*$  (curva em vermelho) mostrou-se a menos provável de ocorrer, pois compreende uma barreira energética maior em relação à via em que é formado o intermediário  $\text{HCOOH}^*$  (curva em preto), como pode ser observado na Figura 14. Em particular, a barreira energética para hidrogenar o  $\text{HCOO}^*$  a  $\text{H}_2\text{COO}^*$  é de  $1,59 \text{ eV}$ , enquanto aquela para hidrogenar  $\text{HCOO}^*$  a  $\text{HCOOH}^*$  é de  $0,91 \text{ eV}$ . No trabalho de Grabow e Mavrikakis, o  $\text{CH}_3\text{O}^*$  é formado a partir do intermediário  $\text{HCOOH}^*$  ( $\text{HCOOH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{COH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^*$ ), já nos estudos de Hu *et al.* ele se forma a partir do intermediário  $\text{H}_2\text{COO}^*$  ( $\text{H}_2\text{COO}^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^*$ ). De qualquer forma, para efeitos de comparação, se considerarmos as barreiras envolvidas nas etapas de hidrogenação de  $\text{HCOO}^*$  a  $\text{H}_2\text{COO}^*$  e  $\text{CH}_3\text{O}^*$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$ , sem nos preocuparmos com os caminhos reacionais envolvidos na formação destas espécies, os resultados desses dois trabalhos passam a ser consistentes. Em ambos, a hidrogenação de  $\text{HCOO}^*$  a  $\text{H}_2\text{COO}^*$  apresenta uma barreira energética maior (Hu *et al.*:  $\sim 1 \text{ eV}$ ; Grabow e Mavrikakis:  $1,59 \text{ eV}$ ) em relação à da hidrogenação de  $\text{CH}_3\text{O}^*$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Hu *et al.*:  $\sim 0,63 \text{ eV}$ ; Grabow e Mavrikakis:  $1,17 \text{ eV}$ ). A formação de intermediários comuns, como o  $\text{H}_3\text{CO}^*$ , a partir de diferentes precursores ( $\text{HCOOH}$  ou  $\text{H}_2\text{COO}$ ) pode estar associada a características da fase ativa considerada pelos autores. Grabow e Mavrikakis e Hu *et al.* empregaram, respectivamente,  $\text{Cu}(111)$  e  $\text{Cu}(100)$  como fase ativa modelo em seus estudos teóricos e, para reações sensíveis à estrutura superficial do catalisador, como a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  (PALOMINO *et al.*, 2018), materiais com diferentes arranjos atômicos superficiais

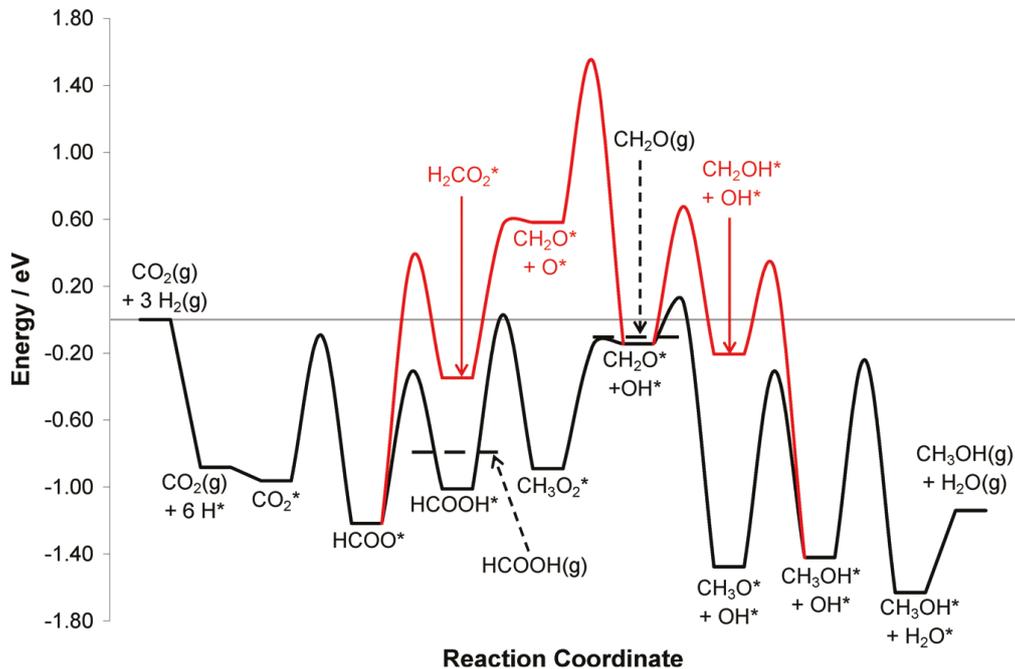
[Cu(111) vs. Cu(100)] poderiam impactar no mecanismo reacional (PALOMINO et al., 2018). Entretanto, outros fatores também podem ter contribuído para as diferenças observadas, visto que em outro estudo teórico sobre a hidrogenação de CO<sub>2</sub> em Cu(111) (YANG et al., 2010), reportou-se que a rota  $\text{HCOO}^* \rightarrow \text{H}_2\text{COO}^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{COH}^*$  é a mais favorável à formação de metanol, tendo como etapa limitante a hidrogenação do  $\text{H}_2\text{COO}^*$  a  $\text{H}_2\text{CO}^*$ , em contraste com os resultados de Grabow e Marvrikakis ( $\text{HCOO}^* \rightarrow \text{HCOOH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{COH}^*$ , em que a etapa limitante é a hidrogenação do  $\text{CH}_3\text{O}^*$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Todas essas diferenças mostram que o mecanismo e a cinética da produção de metanol a partir de CO<sub>2</sub> ainda não estão totalmente esclarecidos, mesmo considerando-se superfícies de estudo similares. Apesar disso, a maioria dos autores concordam que a rota que inclui o intermediário formiato é a mais provável de ocorrer.

**Figura 13.** Diagrama de energia potencial para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol.



Fonte: Hu et al., 1999.

**Figura 14.** Diagrama de energia potencial para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol.



Fonte: Grabow e Mavrikakis, 2011.

Outro ponto importante mostrado por Yang *et al.* (2010) foi a comparação entre a velocidade de formação do CO via RWGS e a velocidade de formação do metanol pela rota do formiato. A energia referente à etapa mais lenta da RWGS foi calculada como sendo 0,27 eV menor que aquela da etapa mais lenta do processo de formação do metanol pela rota do formiato, o que leva a uma taxa de reação para formação de CO  $\sim 10^2$  mais rápida em  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  em relação à de formação do metanol. Esses cálculos explicam por que a maioria dos catalisadores formam quantidades expressivas de CO e, em muitos casos, apresentam maior seletividade a este produto indesejado frente ao metanol.

Os estudos teóricos citados acima mostram as principais rotas reacionais e os possíveis intermediários chaves para a síntese de compostos C<sub>1</sub> a partir de um catalisador de Cu. Porém, para a síntese de compostos C<sub>2+</sub>, a adição de metais como Co e Fe a catalisadores de Cu ou a aplicação de apenas Co ou Fe como fase ativa se fazem necessárias (HUANG; YIN; WANG, 1995; LI et al., 2013). Na próxima seção serão tratados os principais mecanismos reacionais propostos para a síntese de compostos C<sub>2+</sub> a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>.

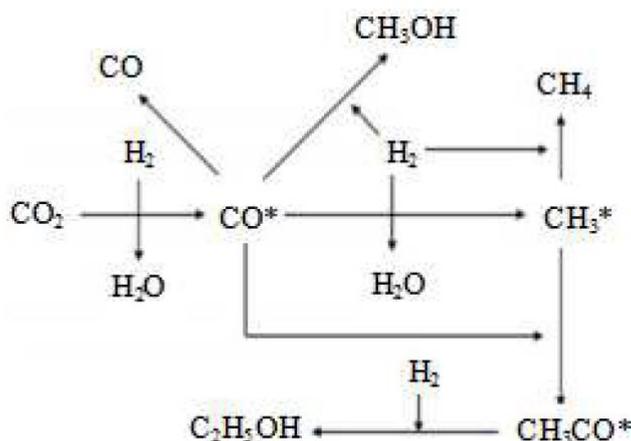
### 2.2.2. Hidrogenação do CO<sub>2</sub> a compostos C<sub>2+</sub>

Dada a produção irrisória de compostos C<sub>2+</sub> em materiais de Cu ou Cu/ZnO, para sintetizar álcoois C<sub>2+</sub> (C<sub>2+</sub>OH), como etanol, propanol e butanol, uma estratégia que vem sendo aplicada é a adição de outros elementos químicos, como o Fe ou o Co, a catalisadores de Cu (HUANG; YIN; WANG, 1995; LI et al., 2013). Em particular, a adição de Fe a um catalisador de Cu-Zn/K levou a uma seletividade de ~30% para C<sub>2+</sub>OH a 300 °C e pressão de 60 bar (LI et al., 2013). Nessa mesma direção, aplicando-se um catalisador de Cu-Co na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a 25 bar e 270 °C, verificou-se uma seletividade de 26% a álcoois, sendo que 40% deste valor refere-se a C<sub>2+</sub>OH (HUANG; YIN; WANG, 1995). Uma outra estratégia consiste em não utilizar o Cu como fase ativa, e sim apenas o Co. Recentemente, Wang *et al.* (2018) mostraram que etanol pôde ser sintetizado com seletividade próxima de 92% aplicando um catalisador de CoAlO<sub>x</sub> a 140 °C e sob pressão de 40 bar. Esses resultados comprovam que, nas condições reacionais investigadas, o emprego de Cu como única fase ativa do catalisador não é promissor à síntese de compostos C<sub>2+</sub> a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>, diferentemente do que ocorre na redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>.

Reporta-se que o mecanismo reacional da síntese de etanol e outros álcoois com cadeias carbônicas maiores pode ocorrer por duas rotas principais: (i) via hidrogenação do CO (Figura 15) (HE, 2017); e/ou (ii) via homologiação de um álcool (Figura 16) (LI et al., 2019a). Na hidrogenação do CO, o CO<sub>2</sub> inicialmente adsorvido na superfície do catalisador é hidrogenado a CO\*. Na sequência, o CO\* é hidrogenado a CH<sub>3</sub>\*, que, por sua vez, se liga a um CO\* próximo a ele (etapa que envolve um acoplamento C-C), formando o intermediário CH<sub>3</sub>CO\*. Por fim, esse intermediário é hidrogenado a etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH). Na síntese de álcoois superiores, um outro CO\* se liga ao intermediário contendo 2 átomos de carbono, propagando, assim, a cadeia carbônica e produzindo álcoois como propanol, butanol, isopropanol, etc. Na rota da homologiação de um álcool, partindo de um metanol adsorvido, por exemplo, há o rompimento da ligação entre o átomo de carbono e a hidroxila da molécula, gerando o intermediário CH<sub>3</sub>\*, que, por sua vez, se liga a um CO\* próximo a ele, formado pela hidrogenação do CO<sub>2</sub>\* a CO\*. Finalmente, o intermediário CH<sub>3</sub>CO\*, resultante do acoplamento entre CH<sub>3</sub>\* e CO\*, é hidrogenado a CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. Para a síntese de álcoois com cadeias carbônicas maiores, a ligação entre o átomo de carbono do grupo alcoólico e a hidroxila do etanol é quebrada, produzindo o intermediário CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>\* que, então, se liga a outro CO\*, formando o

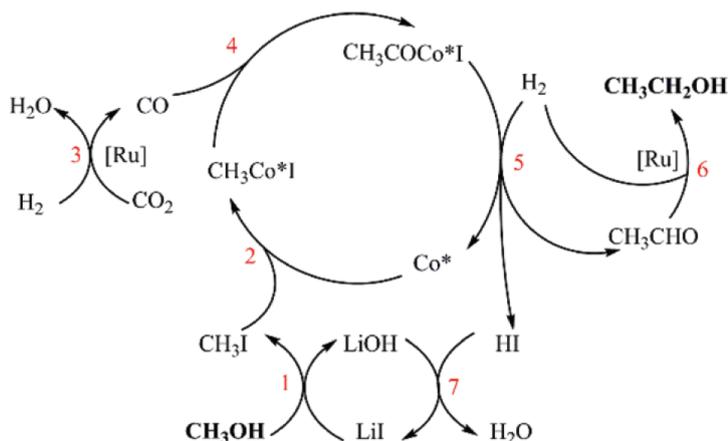
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^*$  que, por fim, é hidrogenado a propanol. Para a síntese direta de  $\text{C}_{2+}\text{OH}$  a partir do  $\text{CO}_2$  pela rota de homologação de um álcool, é necessário que, inicialmente, o metanol seja formado *in situ* pela(s) rota(s) reacional(is) descritas na Figura 11. De qualquer forma, segundo os mecanismos descritos acima, para a produção de  $\text{C}_{2+}\text{OH}$ , deve haver um intermediário  $\text{CO}^*$  e um intermediário  $\text{CH}_3^*$ . Desta forma, considerando os caminhos reacionais apresentados na Figura 12, o consumo energético para superar as barreiras de ativação para a formação do intermediário  $\text{CH}_2\text{O}^*$  (pela rota da RWGS e pela rota do formiato) que pode, posteriormente, formar  $\text{CH}_3^*$  ( $\text{CH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3^*$ ) sobre superfície de cobre (SUN; CAO; HU, 2015; TIAN et al., 2017), é de ~2,5 eV pela rota da RWGS enquanto que pela rota do formiato é de ~3,0 eV. Nesse sentido, visando à produção de etanol e outros álcoois, o emprego de um catalisador que leve à formação de metanol preferencialmente via a rota do intermediário formiato, por exemplo a aplicação de óxidos de In (MARTIN et al., 2016a) que promovem a formação de metanol com seletividade próxima de 100% (por não seguir a rota da RWGS) e, conseqüentemente, não formar CO, parece não ser uma estratégia favorável, já que para a síntese de  $\text{C}_{2+}\text{OH}$  necessita-se de  $\text{CO}^*$  para a propagação da cadeia carbônica e, além disso, o gasto energético para a produção de  $\text{CH}_3^*$  a partir da rota formiato seria relativamente maior.

**Figura 15.** Rota para síntese de etanol a partir do  $\text{CO}_2$



Fonte: He, 2017.

**Figura 16.** Mecanismo de formação de etanol a partir da homologação do metanol.

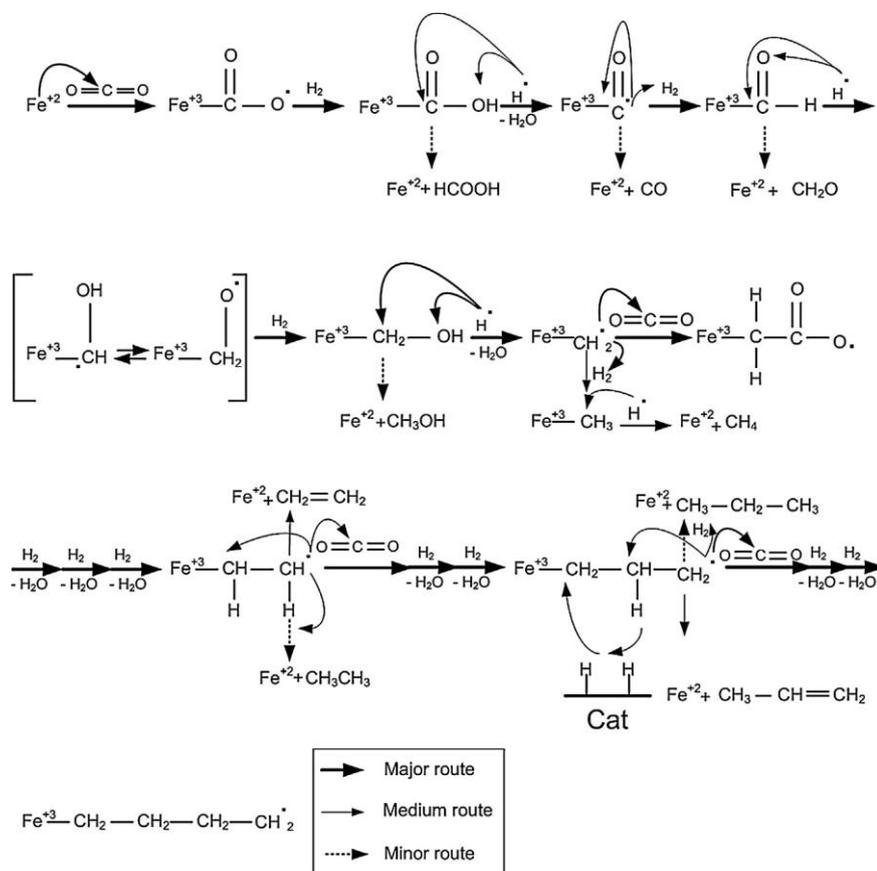


Fonte: Li et al., 2019.

Até aqui foram abordados os mecanismos conhecidos para a produção de álcoois  $C_{2+}$ . Já para a síntese de hidrocarbonetos  $C_{2+}$ , uma das rotas aceitas por vários autores é a aquela apresentada na Figura 17 (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014), onde a probabilidade de ocorrência dos possíveis caminhos reacionais é representada pelas setas com linha cheia e pontas maiores (os caminhos reacionais mais favorecidos), setas com linha cheia e pontas menores (caminhos reacionais menos favorecidos em relação aos anteriores) e setas com linhas pontilhadas (os caminhos reacionais menos favorecidos). Nessa proposta, aplicando-se um catalisador a base de Fe, inicialmente o  $CO_2$  se adsorve sobre o  $Fe^{2+}$ . Esta adsorção envolve a transferência de um elétron do  $Fe^{2+}$  para o  $CO_2$ , gerando  $Fe^{3+}$  e  $COO^{\bullet}_{ad}$ . A seguir, ocorre a redução de  $COO^{\bullet}_{ad}$  por uma molécula de  $H_2$ , formando  $COOH_{ad}$  e  $H^{\bullet}$ . Na sequência, o  $H^{\bullet}$  pode atacar o carbono (muito menos provável) ou o oxigênio (mais provável) do  $COOH_{ad}$ , resultando, respectivamente, em  $Fe^{2+}$  e ácido fórmico ( $HCOOH$ ) ou  $CO^{\bullet}_{ad}$  e  $H_2O$ . O  $CO^{\bullet}_{ad}$  desorve (muito menos provável), formando  $Fe^{2+}$  e  $CO$ , ou, alternativamente, é hidrogenado por uma molécula de  $H_2$  (mais provável), produzindo  $CHO_{ad}$  e  $H^{\bullet}$ . Novamente, o  $H^{\bullet}$  pode atacar o carbono (muito menos provável) ou o oxigênio (mais provável) do  $CHO_{ad}$ , originando, respectivamente,  $Fe^{2+}$  e formaldeído ( $CH_2O$ ) ou  $[CHOH^{\bullet}_{ad} \leftrightarrow CH_2O^{\bullet}_{ad}]$ . Na continuidade do caminho reacional mais provável, a espécie  $[CHOH^{\bullet} \leftrightarrow CH_2O^{\bullet}]$  é hidrogenada por uma molécula de  $H_2$  e formam-se  $CH_2OH_{ad}$  e  $H^{\bullet}$ . A seguir, o  $H^{\bullet}$  pode atacar o carbono (muito menos provável) ou o oxigênio (mais provável) do  $CH_2OH_{ad}$ , gerando,

respectivamente,  $\text{Fe}^{2+}$  e metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou  $\text{CH}_2^{\bullet}_{\text{ad}}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . O  $\text{CH}_2^{\bullet}_{\text{ad}}$ , que é um radical altamente reativo, pode passar por duas etapas consecutivas de hidrogenação (menos provável), que resultam na formação de  $\text{Fe}^{2+}$  e metano ( $\text{CH}_4$ ) ou, alternativamente, pode reagir com uma molécula de  $\text{CO}_2$  (mais provável), gerando  $\text{CH}_2\text{COO}^{\bullet}_{\text{ad}}$ , que conta com uma ligação C-C. Então, na sequência do caminho reacional mais provável, a espécie  $\text{CH}_2\text{COO}^{\bullet}_{\text{ad}}$  passa por três etapas consecutivas de hidrogenação, envolvendo a perda de três moléculas de água, que levam ao intermediário adsorvido  $\text{CH}_2\text{CH}_2^{\bullet}$ . Esta espécie pode ser hidrogenada por uma molécula de  $\text{H}_2$  (muito menos provável), formando  $\text{Fe}^{2+}$  e etano ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ) ou, alternativamente, pode dessorver (menos provável), gerando  $\text{Fe}^{2+}$  e eteno ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ou, ainda, pode reagir com uma molécula de  $\text{CO}_2$  (mais provável), promovendo, assim, a propagação da cadeia carbônica e formando espécies intermediárias de hidrocarbonetos maiores. O tamanho da cadeia carbônica depende da capacidade do catalisador de formar radicais  $\text{CH}_2^{\bullet}$ .

**Figura 17.** Mecanismo de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a hidrocarbonetos em catalisadores de Fe-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Saeidi, Amin e Rahimpour, 2014.

Considerando-se os mecanismos propostos para a síntese de álcoois e hidrocarbonetos contendo dois ou mais átomos de carbono a partir de CO<sub>2</sub>, torna-se evidente que aqueles correspondentes à reação de hidrogenação catalítica em fase gasosa (em que o H<sub>2</sub> é a fonte de H e a temperatura é a força motriz) são diferentes daqueles relativos à reação de redução eletroquímica (em que a H<sub>2</sub>O é a fonte de hidrogênio e o potencial elétrico dos eletrodos é a força motriz). Nesta tese, vamos nos dedicar ao entendimento da diferença entre os comportamento dos sistemas catalíticos em fase gasosa e eletrocatalíticos na conversão do CO<sub>2</sub> a produtos C<sub>2+</sub> e ao esclarecimento de questões em aberto, como: (i) por que, empregando-se Cu como catalisador, em sistemas eletrocatalíticos formam-se produtos C<sub>2+</sub> e em sistemas catalíticos heterogêneos envolvendo uma fase gasosa (na presença de H<sub>2</sub>) formam-se apenas compostos C<sub>1</sub>? e (ii) qual é o papel da água na redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> a compostos C<sub>2+</sub>? Para tanto, também convém expor o que se sabe, com base na literatura, sobre o impacto da água na hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> sobre Cu em fase gasosa. Esse assunto é tratado na seção 2.2.3.

Além das diferenças que concernem a fonte de hidrogênio, a presença cátions no eletrólito no sistema eletroquímico também merece a devida atenção. Como já discutido na seção 2.1.2 e exemplificado na Figura 4, o tamanho do cátion tem um papel importante na síntese dos compostos C<sub>2+</sub>. A utilização de promotores alcalinos, como o Na, K e Cs, nos catalisadores sólidos para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> não é um assunto novo. Interessantemente, é reportado que a presença desses promotores alcalinos nos catalisadores também favorece a formação de compostos C<sub>2+</sub> na hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Shi *et. al* (2018) mostram que a adição dos cátions Li, Na, K, Rb e Cs sobre o catalisador CoCu/TiO<sub>2</sub> resultou num aumento na capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> e reduziu a quimissorção de H<sub>2</sub>. Esse resultado permitiu que menos CH<sub>4</sub> fosse formado e uma maior quantidade de compostos C<sub>2+</sub> fosse produzida. Em outras palavras, a razão C<sub>2+</sub>/C<sub>1</sub> foi aumentada quando na presença desses promotores alcalinos. Esse mesmo comportamento também foi observado por outros autores (SUN *et al.*, 2015, 2016; YE *et al.*, 2019). Recentemente, Xu *et al.* (2020) mostraram que a aplicação de um catalisador de Cu-Fe-Zn promovido com Cs pôde alcançar uma seletividade de 19,8% a C<sub>2+</sub>OH, com conversão de CO<sub>2</sub> de 36,6% à 50 bar. Os autores mostraram ainda que a formação dos C<sub>2+</sub>OH ocorreu via RWGS seguida pela hidrogenação do CO e não pela rota de homologação do metanol e, portanto, a inibição da formação do metanol leva a uma maior seletividade a

$C_{2+}OH$ . Por fim, os autores apontaram que o Cs, além de facilitar a adsorção de  $CO_2$ , permitiu que a rota RWGS seguida da hidrogenação do CO fosse favorecida em relação à rota do formiato (que leva seletivamente à síntese de metanol) pela inibição da capacidade de hidrogenação do CuFeZn. Curiosamente, ainda que os fenômenos possam ser diferentes, no sistema eletroquímico os cátions Li, Na, K, ou Cs presentes no eletrólito também apresentam um papel semelhante na redução de  $CO_2$ .

Na hidrogenação do CO, a influência dos promotores alcalinos é bastante estudada. É conhecido que a aplicação de Cs-Cu/ZnO/ $Al_2O_3$  na hidrogenação de CO pode levar à formação de álcoois  $C_{2+}OH$  com seletividade superior à 8% e com conversões maiores que 40% de CO à pressão de 50 bar (SUN et al., 2015, 2016). Entretanto, quando  $CO_2$  é adicionado junto à corrente de CO, a formação de  $C_{2+}OH$  cai drasticamente (SUN et al., 2015, 2016). Na hidrogenação de  $CO_2$  (livre de CO) com  $H_2$ , apenas catalisadores contendo Fe ou Co são ativos para a síntese de  $C_{2+}OH$ . Como mostrado na seção 2.1.2 e na Figura 4, cátions reduzem a camada de hidratação próxima ao eletrodo, minimizando a taxa de evolução de hidrogênio e favorecendo que o acoplamento CO aconteça. Visto, então, que catalisadores promovidos com Li, Na, K ou Cs são materiais largamente estudados na hidrogenação de CO e de  $CO_2$  com  $H_2$  para a síntese de álcoois (CIMINO; BOCCIA; LISI, 2020; GUO et al., 2011; KIP; HERMANS; PRINS, 1987; MIRZAEI; VAHID; TORSHIZI, 2013), uma das estratégias que será utilizada nesse trabalho é a aplicação de Cu/ZnO/ $Al_2O_3$  e Cu/ZnO/ $Al_2O_3$  promovidos com esses cátions para avaliar como eles se comportam na hidrogenação de  $CO_2$  com vapor de água, o qual a influência da água será discutida na seção a seguir.

### **2.2.3. Influência da água na hidrogenação do $CO_2$**

Como foi mostrado até aqui, a síntese de compostos  $C_{2+}$  a partir do  $CO_2$  em um ambiente eletrocatalítico difere daquela realizada em um ambiente gasoso e é muito intrigante o fato de que em sistemas eletroquímicos o Cu seja ativo para o acoplamento C-C sob condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente, enquanto que em sistemas catalíticos heterogêneos em fase gasosa, mesmo empregando-se pressões de 5 até 80 bar e temperaturas entre 180 e 400 °C, não se evidencia a formação de compostos  $C_{2+}$ , como já mostrado em alguns trabalhos descritos na seção anterior.

Curiosamente, quando analisamos a hidrogenação do CO, ao invés da hidrogenação do CO<sub>2</sub>, aplicando apenas Cu como fase ativa dispersa em uma matriz inerte de SiO<sub>2</sub>, a 400 °C e pressão de 80 bar, a seletividade a etanol foi de 35% e a seletividade a outros álcoois C<sub>2+</sub>OH foi de 5% (LI et al., 2019b). Além da formação de álcoois, a produção de hidrocarbonetos C<sub>2+</sub> também foi reportada nesse trabalho. Ainda se tratando da hidrogenação de CO, a 300 °C e pressão de 40 bar, aplicando-se um catalisador industrial de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteve-se uma seletividade de 40% a etanol (ZUO et al., 2013). Esses resultados mostram que, na hidrogenação de CO (ao invés de CO<sub>2</sub>), o acoplamento C-C pode ocorrer sobre a fase ativa de Cu. Portanto, o Cu é capaz de promover o acoplamento C-C. Então, possivelmente, a dificuldade em formar produtos C<sub>2+</sub> sobre Cu na hidrogenação de CO<sub>2</sub> pode estar relacionada com a forma como o CO<sub>2</sub> e/ou os intermediários da reação são estabilizados na superfície do Cu quando se parte do CO<sub>2</sub>, já que o Cu é capaz de quebrar a ligação O-CO para formar CO como intermediário, conforme foi visto no mecanismo apresentado na Figura 11. Nesse sentido, por razões ainda pouco exploradas, o ambiente eletroquímico promove uma adsorção favorável do CO<sub>2</sub> e/ou intermediários da reação sobre a superfície do Cu de forma a se obter produtos C<sub>2+</sub>.

Uma das diferenças entre a redução eletroquímica e a hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> em fase gasosa é a fonte de hidrogênio. Outra diferença é a presença de íons. Na redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> a fonte de hidrogênio é a água e ela se encontra em uma concentração muito superior à de CO<sub>2</sub>. Assim, próximo à superfície do catalisador, há uma elevada quantidade de água e íons que compõem a solução eletrolítica, CO<sub>2</sub> dissolvido e íons hidrogênio, formados *in situ* pela dissociação e pela oxidação da água. Por outro lado, no sistema catalítico heterogêneo em fase gasosa, em que a fonte de hidrogênio é o H<sub>2</sub> gasoso, próximo à superfície do catalisador, tem-se um ambiente concentrado em CO<sub>2</sub>, moléculas de H<sub>2</sub> e átomos de hidrogênio, formados *in situ* pela quebra de ligações H-H. Não há íons na interface sólido/gás. A água e os íons, presentes na redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> podem impactar na estabilização das moléculas de CO<sub>2</sub> e/ou dos intermediários de reação.

A forma como o CO<sub>2</sub> se estabiliza na superfície do catalisador é um fator importante do processo que determina o caminho reacional que esse composto irá seguir e, portanto, o produto da reação que será obtido. Isso é evidenciado ao se modificar a composição química do catalisador, por exemplo. Na hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> em

fase gasosa, óxidos de In estabilizam o CO<sub>2</sub> de tal forma que sua hidrogenação seja guiada à formação do intermediário formiato (\*HCOO) que, por sua vez, é preferencialmente hidrogenado a metanol, o que resulta em uma alta seletividade a metanol como produto da reação (POROSOFF; YAN; CHEN, 2016). Por outro lado, catalisadores de Cu/ZnO estabilizam o CO<sub>2</sub> de maneira que tanto a formação do intermediário formiato quanto a do intermediário \*HOCO sejam possíveis e, assim, obtém-se CO e metanol como produtos da reação (ver Figura 11), o que reduz a seletividade ao álcool (POROSOFF; YAN; CHEN, 2016). Além da composição do catalisador, evidências de que a presença de água no ambiente reacional também pode impactar na estabilização do CO<sub>2</sub> e/ou dos intermediários da reação e, conseqüentemente na formação dos produtos reacionais, podem ser obtidas a partir de estudos teóricos. Por exemplo, aplicando a Teoria do Funcional da Densidade (TFD), Nie *et al.* (2018) mostraram que a etapa limitante da hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> a metanol sobre uma superfície de PdCu é a de hidrogenação de HCOO\* a HCOOH\*, associada a uma barreira energética de 1,28 eV. Por outro lado, realizando os mesmos cálculos, mas considerando desta vez a presença de água no sistema (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O), a etapa limitante da hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> a metanol passa a ser a de hidrogenação de HCOOH\* a H<sub>2</sub>COOH\*, com uma barreira energética de 0,82 eV. Portanto, na presença de água no ambiente reacional há alterações das barreiras cinéticas das rotas do mecanismo reacional, que resultam inclusive em diferentes etapas limitantes do processo de hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Outro dado interessante é o de frequência de rotação sobre o material (do inglês, turnover frequency – TOF) referente à produção de metanol, que na presença de água é aproximadamente 3000 vezes maior em relação àquela calculada na ausência de água. Essas predições teóricas são consistentes com os dados experimentais que também foram reportados no trabalho de Nie *et al.* (2018). Em particular, catalisadores bimetálicos de PdCu suportados em SiO<sub>2</sub> foram aplicados à hidrogenação de CO<sub>2</sub> à temperatura de 300 °C e sob pressão de 30 bar, na presença e na ausência de H<sub>2</sub>O no ambiente reacional. Quando se alimentou o sistema com uma concentração de vapor d'água de 0,03%, a seletividade a metanol aumentou de 23,1% (na ausência de água) para 35,2% (na presença de água).

Ainda nessa direção, inspirados no trabalho de Guo *et al.* (2015), em que se produziu de forma não-catalítica metanol e etanol a partir de CO<sub>2</sub> e vapor d'água à pressão atmosférica e temperatura de 105 °C, empregando-se para isso um reator de plasma descarga corona, i.e. um reator acoplado a um campo elétrico de elevada energia que

produz uma descarga elétrica que promove a ionização do ar, Zhao *et al.* (2018) adaptaram o sistema de maneira que uma corrente de CO<sub>2</sub> e vapor d'água pudesse entrar em contato com um catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e observaram uma seletividade a etanol próxima de 100% sob pressão atmosférica a 160 °C. Esses resultados mostraram que na presença do catalisador de Cu e de plasma descarga corona, a síntese de metanol foi cessada e a formação de etanol foi promovida de forma seletiva. Além disso, no trabalho de Zhao *et al.* (2018), também foi investigada a hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de vapor d'água e ausência do plasma. Verificou-se a formação de etanol e metanol à pressão atmosférica e temperaturas entre 160 e 260 °C. Esse resultado de hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> em fase gasosa sobre um catalisador à base de Cu na presença de vapor d'água é consistente com os resultados de eletrorredução de CO<sub>2</sub>, o que indica que a água de fato pode estar influenciando a forma de estabilização do CO<sub>2</sub> e de intermediários da reação e a produção de compostos C<sub>2+</sub> em catalisadores à base de Cu. Entretanto, ainda não se sabe se apenas o Cu poderia levar à formação de produtos C<sub>2+</sub> a partir da hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> em fase gasosa na presença de vapor d'água, assim como em eletrocatalise, e, se sim, como a água modifica o mecanismo reacional. Essas questões serão investigadas nesta tese.

### 3. OBJETIVOS

Considerando os questionamentos apontados na Seção 2, o objetivo geral deste trabalho é converter  $\text{CO}_2$  em compostos  $\text{C}_{2+}$  via catálise e eletrocatalise. Em particular, catalisadores à base de Cu serão sintetizados, caracterizados físico-quimicamente e aplicados à hidrogenação/redução de  $\text{CO}_2$ , visando a produção de compostos  $\text{C}_{2+}$  sob diferentes condições reacionais.

Os objetivos específicos dos estudos de redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  são:

- (i) Sintetizar eletrodos de CuOD e  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{OD}$  e caracterizá-los por medidas da densidade de corrente na região da dupla camada elétrica, voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) acoplada ao MEV a fim de obter informações estruturais e químicas dos eletrodos;
- (ii) Realizar ensaios de redução de  $\text{CO}_2$  sobre os eletrodos de estudo e identificar e quantificar os produtos gasosos por cromatografia em fase gasosa (CG) conectada em linha com a célula eletroquímica, e os produtos líquidos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $\text{RMN-H}^1$ );
- (iii) Relacionar a seletividade aos produtos  $\text{C}_{2+}$  com as características físicas e químicas dos eletrodos.

Os objetivos específicos dos estudos de hidrogenação catalítica de  $\text{CO}_2$  na presença de vapor d'água são:

- (iv) Sintetizar catalisadores à base de Cu e caracterizá-los por difratometria de raios-X, MEV, área superficial por fisissorção de nitrogênio e redução a temperatura programada com  $\text{H}_2$  (RTP- $\text{H}_2$ );
- (v) Realizar ensaios de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com vapor de água sobre os catalisadores sintetizados e caracterizados e identificar e quantificar os produtos gasosos e líquidos por cromatografia em fase gasosa;
- (vi) Avaliar o efeito da geometria pela aplicação de nanocubos de Cu;
- (vii) Sintetizar catalisadores de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{X-Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{X} = \text{Li, Na, K}$  ou  $\text{Cs}$ ) e aplicá-los na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com vapor de água;
- (viii) Avaliar por otimização quimiométrica a influência da temperatura e do tamanho dos cátions adicionados ao  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ;

(ix) Realizar ensaios *in situ* de espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) a fim de avaliar o impacto da água no desempenho catalítico.

Finalmente, buscaremos possíveis interfaces e discrepâncias entre os sistemas eletrocatalíticos e catalíticos heterogêneos em fase gasosa.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiais e métodos referentes aos estudos de redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>

A água utilizada no preparo de soluções, bem como no processo de higienização das vidrarias, foi a ultrapura (Milli-Q<sup>®</sup>, resistividade a 25 °C > 18,2 MΩ cm). Os eletrólitos foram preparados empregando-se reagentes de alta pureza (Sigma Aldrich TraceSelect).

Antes de cada experimento eletroquímico, todas as vidrarias foram higienizadas, adotando-se o seguinte procedimento: (i) elas foram deixadas de molho por um período de pelo menos 12 horas em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e permanganato de potássio 1 g L<sup>-1</sup>; (ii) em seguida, elas foram enxaguadas e deixadas de molho por mais 15 minutos em uma solução de ácido sulfúrico 10 mmol L<sup>-1</sup> e peróxido de hidrogênio 5 mmol L<sup>-1</sup>; (iii) realizou-se o enxague das vidrarias e todas foram submetidas a três ciclos de fervura em água, sendo que, entre um ciclo e outro, as vidrarias foram enxaguadas três vezes com água em abundância.

As medidas eletroquímicas foram conduzidas usando um potenciostato Biologic conectado a uma célula de três eletrodos.

O eletrodo de cobre usado neste trabalho, com uma composição de 99,99% de Cu e formato de disco com diâmetro de 1 cm, foi adquirido da empresa Mateck. Antes de cada experimento, o eletrodo de Cu foi polido utilizando suspensões de alumina (5 μm e 1 μm) e também foi eletropolido por 10 segundos em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (66%) no potencial de 3 V vs Cu, tendo uma placa de Cu como contra-eletrodo. Após a ciclagem, o eletrodo foi deixado por 30 segundos em potencial de circuito aberto.

Os eletrodos de liga de Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> (onde os índices representam a composição atômica de Cu e Zn) usados neste trabalho, com formato de disco com diâmetro de 0,5 cm, foram adquiridos da empresa GoodFellow. Antes de cada experimento, os eletrodos foram polidos utilizando suspensões de alumina (5 μm e 1 μm).

#### 4.1.1. Síntese dos eletrodos derivados de óxidos (eletrodos OD)

A síntese dos eletrodos derivados de óxidos foi realizada segundo o procedimento descrito por Roberts, Kuhl e Nilsson (ROBERTS; KUHL; NILSSON, 2015) com algumas modificações. Brevemente, no tratamento oxidativo dos eletrodos de Cu, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> foram realizados 4 ciclos de varredura de potencial em solução de

$\text{KHCO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KCl}$   $4 \text{ mmol L}^{-1}$  saturada com  $\text{CO}_2$  a uma velocidade de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de potencial entre  $-1,2 \text{ V}$  e  $0,7 \text{ V}$ ,  $0,9 \text{ V}$  ou  $1,1 \text{ V}$  vs ERH (4 ciclos) para sintetizar os eletrodos  $\text{OD}_1$ ,  $\text{OD}_2$  ou  $\text{OD}_3$ , respectivamente. Ressalta-se que o  $\text{CO}_2$  foi borbulhado na solução eletrolítica por pelo menos 30 min antes de cada síntese. O pH do eletrólito saturado com  $\text{CO}_2$ , conferido com um pHmetro, foi de 6,8. Por meio do tratamento oxidativo descrito acima, foram obtidos 9 eletrodos:  $\text{CuOD}_1$ ,  $\text{CuOD}_2$ ,  $\text{CuOD}_3$ ,  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_1$ ,  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_2$ ,  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_3$ ,  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}_1$ ,  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}_2$  e  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}_3$ .

#### 4.1.2. Caracterização eletroquímica dos eletrodos de trabalho

Além de fornecer informações importantes sobre a superfície do eletrodo, o perfil voltamétrico obtido na caracterização dos materiais também foi usado como referência para comparação entre perfis do mesmo material obtidos em experimentos diferentes, de forma a assegurar condições similares de trabalho em termos das características superficiais do eletrodo. Qualquer alteração no perfil voltamétrico pode indicar que algum procedimento realizado previamente à caracterização (o polimento do eletrodo ou algum tratamento químico) não foi adequado e deve ser repetido antes do início dos estudos electrocatalíticos sobre aquele eletrodo.

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos contendo 100 mL de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Inicialmente, borbulhou-se argônio (6.0, Linde) no eletrólito suporte por pelo menos 15 minutos a fim de remover o oxigênio da solução. Durante os ensaios eletroquímicos, um fluxo de argônio foi mantido sobre a solução.

A fim de caracterizar a superfície dos eletrodos de  $\text{Cu}$ ,  $\text{CuOD}_1$ ,  $\text{CuOD}_2$ ,  $\text{CuOD}_3$ ,  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_1$ ,  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_2$ ,  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_3$ ,  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}$ ,  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}_1$ ,  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}_2$  e  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}_3$  em solução de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio, foram realizados 4 ciclos de varredura de potencial a uma velocidade de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de potencial entre  $-0,25 \text{ V}$  e  $0,45 \text{ V}$  vs ERH para os eletrodos de  $\text{Cu}$  e  $\text{CuOD}$  e entre  $-0,4 \text{ V}$  e  $0,45 \text{ V}$  vs ERH para os eletrodos de  $\text{CuZn}$  e  $\text{CuZnOD}$ . Os voltamogramas finais, correspondentes ao quarto ciclo de varredura de potencial, serão apresentados e discutidos na seção de Resultados e Discussão desta tese.

#### 4.1.3. Determinação do fator de rugosidade (FR) pela área eletroquimicamente ativa

Todos os ensaios para a determinação do fator de rugosidade superficial dos eletrodos foram precedidos pela caracterização superficial dos eletrodos de trabalho em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio.

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos contendo 100 mL de HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inicialmente, borbulhou-se argônio (6.0, Linde) no eletrólito suporte por pelo menos 15 minutos a fim de remover o oxigênio da solução. Durante os ensaios eletroquímicos, um fluxo de argônio foi mantido sobre a solução.

O fator de rugosidade superficial dos eletrodos foi obtido com base na metodologia descrita por Kanan e colaboradores (LI; CISTON; KANAN, 2014; LI; KANAN, 2012; VERDAGUER-CASADEVALL et al., 2015). Tipicamente, realizou-se uma varredura de potencial no intervalo de -0,05 V a -0,35 V vs ERH (em que ocorrem apenas processos capacitivos) aplicando-se 6 velocidades distintas de varredura, em particular 100, 80, 60, 40, 20, e 10 mV s<sup>-1</sup>. A densidade de corrente encontrada da dupla camada elétrica foi, então, plotada em função da velocidade de varredura, obtendo-se uma reta. O coeficiente angular da reta é igual à capacitância da dupla camada elétrica ( $j = C_{DL}dE/dt = C_{DL} \cdot v$ ). Assim, a área eletroquimicamente ativa (ECSA) pode ser obtida através da relação entre a capacitância da dupla camada elétrica do eletrodo em estudo ( $C_{DL}$ ) dividido pela capacitância de uma superfície lisa de referência ( $C_S$ ),  $ECSA = C_{DL}/C_S$ .  $C_S$ , nesse caso, é o valor da capacitância da dupla camada elétrica da superfície do eletrodo liso de Cu previamente polido e eletropolido como descrito na seção 4.1. Entretanto, em estudos como este, onde o eletrodo sofre um tratamento oxidativo para alterar as características superficiais do material, valores do fator de rugosidade (FR) são comumente apresentados ao invés dos valores de ECSA a fim de indicar em quanto a rugosidade superficial do eletrodo em estudo foi aumentada em relação à superfície lisa de referência. O FR, então, é expresso pela relação entre a área eletroquimicamente ativa do eletrodo de interesse pela área eletroquimicamente ativa do eletrodo de superfície lisa tomado como referência ( $FR = ECSA/ECSA_{ref}$ ) que, por ser uma relação direta, pode ser obtida diretamente dividindo os valores de capacitância dupla camada elétrica do eletrodo em estudo pela capacitância da dupla camada elétrica do eletrodo de referência,  $FR = C_{DL}/C_S$ .

#### **4.1.4. Caracterização por difratometria de raios X (DRX)**

A técnica de difratometria de raios X permite determinar as características químicas e cristalográficas de um material através dos efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda, os chamados raios X. A amostra, sob a forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, que interage com os elétrons da rede cristalina do material, provocando várias difrações e interferências construtivas e destrutivas. Por meio desta análise, obtém-se um difratograma característico da amostra investigada. Comparando-se este difratograma com os de amostras padrão, disponíveis em bancos de dados, é possível avaliar as propriedades químicas e estruturais do material em questão (Smart e Moore 2012).

A fim de identificar a formação de fases cristalinas nos catalisadores sintetizados, os materiais foram analisados por difração de raios X, utilizando-se um difratômetro Rigaku Multiflex, pelo método do pó, através da incidência de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ; 40 kV; 30 mA). O intervalo de investigado foi de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). A velocidade do goniômetro foi de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . Os resultados obtidos foram comparados com os de compostos padrão, disponíveis no banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) e com dados reportados previamente na literatura.

#### **4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Um microscópio tem a função principal de ampliar imagens de objetos que se encontram em escalas de tamanhos muito pequenos. De modo geral, na microscopia eletrônica é emitido um feixe de elétrons sobre a amostra, sofrendo diversos tipos de espalhamentos que dependem das características do material. Imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. Interações do feixe com o material geram raios X característicos, que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra. Neste trabalho, para obter informações sobre a morfologia superficial dos catalisadores, os eletrodos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um Microscópio Apreo (ThermoFisher Scientific). Nas análises, empregou-se uma voltagem de aceleração de 15 kV e um feixe de elétrons de 0,4 nA.

#### **4.1.6. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplada ao MEV**

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (do inglês energy dispersive x-ray spectroscopy, EDX ou EDS) é uma técnica empregada para a caracterização química de materiais. Nela, um feixe de elétrons incide sobre uma amostra e excita os elétrons mais externos dos átomos, permitindo que eles alcancem níveis energéticos superiores. Quando os elétrons retornam à sua posição inicial, liberam a energia adquirida no processo, emitida com comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector, instalado na câmara de vácuo do microscópio ao qual a espectroscopia de energia dispersiva de raios X está acoplada, mede a energia associada a esse elétron. Cada elemento químico possui elétrons com uma determinada energia e, desta forma, é possível determinar os elementos químicos presentes localmente na região de incidência do feixe na amostra. O diâmetro do feixe (0,7-1,0 nm) permite a determinação da composição do catalisador em amostras de tamanhos bem reduzidos, possibilitando uma análise pontual.

Neste trabalho, a composição dos eletrodos de Cu, CuOD, CuZn e CuZnOD foi determinada utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X acoplada a um MEV Apreo (ThermoFisher Scientific). Os dados de EDX foram adquiridos com o software Pathfinder™ X-ray Microanalysis versão 1.3.

#### **4.1.7. Ensaio de redução de CO<sub>2</sub>**

Todos os estudos de eletrorredução de CO<sub>2</sub> que compreenderam o uso dos eletrodos de Cu, CuOD, CuZn e CuZnOD foram desenvolvidos em duas etapas: (1) caracterização superficial dos eletrodos de trabalho em NaOH e (2) ensaios de redução de CO<sub>2</sub>.

As caracterizações superficiais dos eletrodos foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos contendo 100 mL de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inicialmente, borbulhou-se argônio (6.0, Linde) no eletrólito suporte por pelo menos 15 minutos a fim de remover o oxigênio da solução. Durante os ensaios eletroquímicos, um fluxo de argônio foi mantido sobre a solução.

Os ensaios de eletrorredução de CO<sub>2</sub> foram realizados em uma célula-H feita de poli(éter-éter-cetona) (PEEK) contendo 10 mL de solução eletrolítica de KHCO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em cada um dos dois compartimentos (cátodo e ânodo), continuamente

alimentados com CO<sub>2</sub> à vazão de 10 mL min<sup>-1</sup>. Uma membrana aniônica, adquirida da empresa Astom Neosepta com nome comercial de AHO, foi utilizada para separar o compartimento do eletrodo de trabalho (cátodo) do compartimento do contra-eletrodo (ânodo). Uma malha de titânio revestida de platina (DSA) foi utilizada como contra-eletrodo. Empregou-se Ag/AgCl como eletrodo de referência e os valores de potenciais foram convertidos a valores correspondentes ao ERH segundo a equação abaixo:

$$E_{ERH} = E_{Ag/AgCl} + E^{\circ}_{Ag/AgCl} + 0.0591 \times pH$$

O potencial do eletrodo de trabalho foi controlado externamente por meio de um potenciostato Biologic SP-300. Os produtos gasosos foram analisados em linha utilizando-se cromatógrafo para análise de gases (CG) Shimadzu 2014 com dois detectores, sendo um TCD e um FID. Os produtos líquidos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H<sup>1</sup>). Os ensaios de CLAE foram realizados em um cromatógrafo Shimadzu com detector de índice de refração, onde 20 µL de amostra (coletadas após o término da eletrólise) foram injetadas em uma coluna Aminex HPX-87H, utilizando-se uma solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 mol L<sup>-1</sup> como eluente (fluxo de 0,6 mL/min). Os ensaios de RMN-H<sup>1</sup> foram realizados segundo procedimento proposto por Kuhl et al. (KUHL et al., 2012). Tipicamente, 600 µL de uma solução contendo 10% de D<sub>2</sub>O, 3 µg de DMSO (usado como padrão interno) e a amostra a ser analisada (coletadas após o término da eletrólise) foi analisada em um espectrômetro Bruker (500 Hz), usando o modo de supressão de água e utilizando um tempo de relaxamento de 60 segundos entre os pulsos para permitir a completa relaxação dos prótons. As áreas dos produtos encontradas foram comparadas com a área do DMSO e, então, relacionadas com as curvas padrões para quantificação da concentração dos produtos.

O cálculo da eficiência faradaica para os produtos líquidos e gasosos foi feito de acordo com as Equações 4.1 e 4.2, respectivamente:

$$\eta_i(\%) = \frac{(ne^-).F.n_{mols}}{\int_0^t I.dt} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\eta_i(\%) = \frac{(ne^-).F.\dot{n}_{mols}}{\left[ \frac{\int_0^t I.dt}{t} \right]} \times 100 \quad (4.2)$$

Em que  $\eta_i$  representa a eficiência faradaica para a formação de um determinado produto  $i$ ;  $(ne^-)$  é o número de elétrons envolvidos na formação do produto  $i$ ;  $F$  é a constante de Faraday, que corresponde à carga de 1 mol de elétrons ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ );  $n_{mols}$  é o número de mols do produto líquido formado, que pode ser determinado empregando-se uma curva analítica, que permite encontrar a concentração do produto  $i$ . A partir deste dado, considerando-se o volume de 10 mL de eletrólito no compartimento catódico, calcula-se  $n_{mols}$ ;  $\int_0^t I. dt$  é obtida através do cálculo da área definida pela curva cronoamperométrica de corrente em função do tempo;  $\dot{n}_{mols}$  é a vazão molar do produto gasoso formado, que pode ser calculada multiplicando-se a concentração do produto  $i$  (determinada por uma curva analítica) pela vazão volumétrica de saída (que é igual àquela de entrada,  $\dot{v} = 10 \text{ mL min}^{-1}$ ), transformada em vazão molar por meio da equação dos gases ideais ( $P. \dot{v} = \dot{n}_{total}. R. T$ );  $t$  é o tempo total de análise (100 min).

## **4.2. Materiais e métodos referentes aos estudos de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água**

### **4.2.1. Síntese do catalisador de CuO**

O catalisador de CuO foi sintetizado pelo método tradicional de precipitação (PEREGO; VILLA, 1997). Tipicamente, para a síntese de 1g de Cu, 3,80 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (99%, Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 20 mL de água deionizada e, então, a solução foi gotejada lentamente em 400 mL de NaHCO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob agitação constante e à temperatura de 70 °C, mantida constante por um banho de glicerina. O pH da solução, conferido por um pHmetro, permaneceu entre 7 e 8. Decréscimos no pH devido à adição do precursor de Cu foram compensados pelo acréscimo gota a gota de uma solução de NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Após o término da adição do precursor de Cu, a solução permaneceu nestas condições de pH, agitação e temperatura por 2 h. A seguir, o sólido formado foi separado do sobrenadante por filtração, seguida por lavagem, com no mínimo 2 L de água deionizada, até que o pH do filtrado estivesse próximo da neutralidade. Então, o sólido resultante foi seco em estufa a 80 °C por 12 h e calcinado por 5 h a 350 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>, formando o CuO. Ressalta-se que o CuO foi reduzido *in situ* para Cu previamente aos ensaios catalíticos.

#### 4.2.2. Síntese de nanocubos de cobre

Os nanocubos de cobre foram sintetizados segundo o procedimento proposto por Chang et al. (2013). Nesse procedimento, os nanocubos foram sintetizados a partir de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ , 99%, Synth), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ , 99%, Aldrich), citrato trissódico dihidratado ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Synth) e ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , 99,7%, Synth). Num procedimento típico, um balão de fundo redondo foi preenchido com 400 mL de água desionizada contendo citrato de trissódio e disposto em um banho a 25 °C. A solução foi mantida por 20 minutos com agitação vigorosa. Em seguida, 1 mL de solução de  $\text{CuSO}_4$  1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  foi rapidamente adicionado à solução. Após 5 min, 1 mL da solução de  $\text{NaOH}$  4,8 mol  $\text{L}^{-1}$  foi adicionado à solução. A solução ficou turva e azulada, indicando a precipitação de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Após mais 5 min, 1 mL de ácido ascórbico 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  foi injetado como agente redutor, formando-se o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , e a solução foi mantida em banho-maria por mais 30 min. O sólido formado foi filtrado e lavado com água desionizada e álcool. Por fim, o sólido filtrado foi seco por 2 h em uma estufa a 80 °C. Ressalta-se que o  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi reduzido *in situ* para Cu previamente aos ensaios catalíticos.

#### 4.2.3. Síntese dos catalisadores de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{X-CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (X = Li, Na, K ou Cs)

O catalisador  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi sintetizado segundo o mesmo procedimento descrito na seção 4.2.1, porém adicionando quantidades necessárias de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich) e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99%, Synth) a fim de obter um catalisador Cu/Zn/Al com razão molar de 65/25/10.

Após a síntese do  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Li, Na, K ou Cs foram adicionados por impregnação a seco a fim de obter um catalisador 2% X- $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (% molar) (X = Li, Na, K ou Cs). Tipicamente, 1 mL de solução contendo quantidades apropriadas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  foram gotejadas sobre 1 g  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Após, o sólido foi seco em estufa a 80 °C por 12 h e calcinado por 5 h a 350 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C  $\text{min}^{-1}$ .

#### **4.2.4. Caracterização por difratometria de raios X (DRX)**

As fases cristalinas dos catalisadores de CuO e X-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram investigadas por difratometria de raios X. As condições empregadas nas análises foram similares àquelas descritas na seção 4.1.4.

#### **4.2.5. Redução a temperatura programada com H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>)**

A redução a temperatura programada com H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>) é aplicada para medir o consumo de H<sub>2</sub> proveniente de um fluxo gasoso, associado à redução de uma espécie presente na amostra. Esse sistema é submetido a um aumento de temperatura à taxa constante de alimentação de H<sub>2</sub>. Os perfis de RTP-H<sub>2</sub> mostram o consumo de H<sub>2</sub> em função da temperatura. Os resultados de análises de RTP-H<sub>2</sub> permitem avaliar espécies redutíveis presentes na amostra, temperaturas de reduções e interações entre o metal e o suporte.

As análises de RTP-H<sub>2</sub> foram realizadas no aparelho Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer RS 232, equipado com detector de condutividade térmica. Nestas análises, 50 mg de amostra foram expostas a um fluxo gasoso (10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) de 30 mL min<sup>-1</sup> a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 1000 °C.

#### **4.2.6. Área superficial específica por fisissorção de N<sub>2</sub>**

As áreas dos catalisadores de Cu puros foram obtidas por fisissorção de N<sub>2</sub>. A técnica de fisissorção de gases sobre sólidos é empregada em estudos das propriedades texturais de catalisadores, tais como área superficial e distribuição de tamanho de poros. A área específica dos catalisadores foi determinada por adsorção física (fisissorção) de N<sub>2</sub> sobre os materiais, a -196 °C, aplicando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), que leva em consideração a adsorção em multicamadas. Obtiveram-se também as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> variando-se as pressões relativas (P<sub>0</sub>/P) no intervalo de 0 a 1. Como esta metodologia foi utilizada sobre um catalisador monometálico de Cu, a área específica encontrada representa a área de cobre no catalisador.

Os experimentos foram realizados utilizando-se um aparelho Micromeritics ASAP 2020. Analisaram-se amostras de aproximadamente 100 mg, que foram submetidas a um

aquecimento prévio em 200 °C por 2 h para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos.

#### **4.2.7. Espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)**

A técnica de reflexão difusa é geralmente empregada na análise de amostras particuladas ou fragmentados na forma de pó, sem a necessidade de uma preparação laboriosa de amostras. Essa técnica permite analisar materiais pouco ou não reflexivos (opacos). De maneira geral, quando a radiação infravermelha incide sobre a amostra, uma parte é refletida prontamente em sua superfície (reflexão especular): o ângulo de incidência e o ângulo refletido pela superfície são equivalentes. Uma segunda parte da radiação incidente, penetra a superfície da amostra e, além de ser parcialmente absorvida, sofre múltiplos espalhamentos nas interfaces das partículas individuais. Em seguida o feixe retorna à superfície em ângulos aleatórios caracterizando, deste modo, o processo da reflexão difusa.

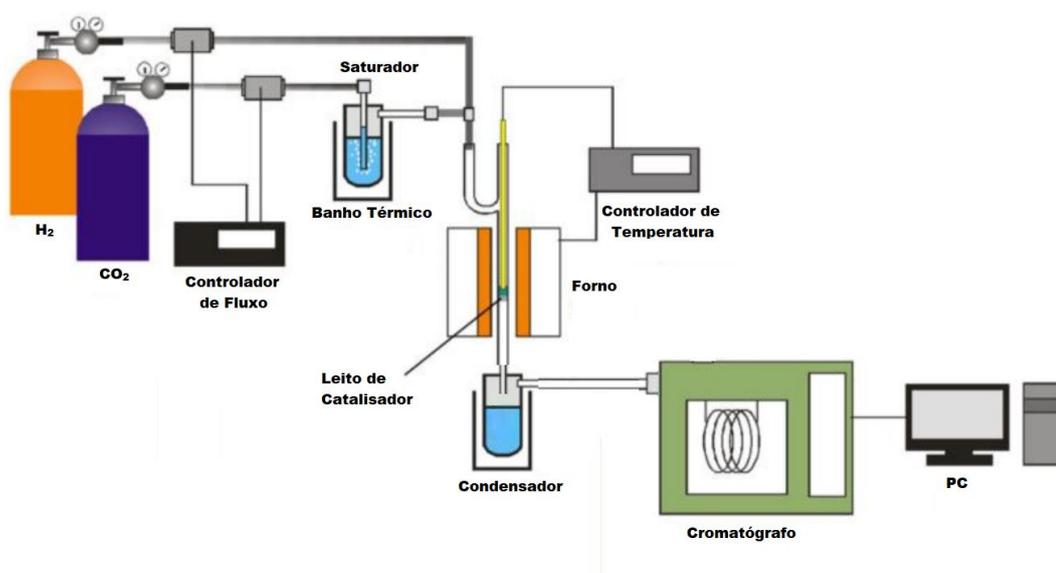
Os espectros utilizando a técnica DRIFTS foram coletados usando um instrumento Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR equipado com uma célula Praying Mantis™ da empresa Harrick e janelas de ZnSe de 2mm. Cada espectro foi obtido com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e com média de 64 varreduras. A célula contém uma câmara de reação com temperatura controlada que possui uma parede termicamente isolada e encamisada que permite a passagem de água fria para melhor controle da temperatura. O catalisador foi disposto no copo “porta-amostra” da célula, sem empacotamento ou diluição. A amostra foi reduzida *in situ* com  $\text{H}_2$  (30  $\text{mL min}^{-1}$ ) por 1 hora a 300 °C. Após a redução, a célula foi resfriada até 15 °C e o *background* foi obtido após pelo menos 15 min de purga com  $\text{N}_2$  (30  $\text{mL min}^{-1}$ ). Os espectros que serão apresentados correspondem àqueles coletados durante os ensaios subtraído do espectro obtido do *background*. Os espectros foram coletados na região de números de onda entre 1000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os sinais positivos referem-se aos sinais absorvidos. Para os experimentos com CO, alimentou-se a célula DRIFTS com 30  $\text{mL min}^{-1}$  de  $\text{CO/N}_2$  (10% v/v) por pelo menos 15 min. Para os experimentos com CO e  $\text{H}_2$ , o mesmo procedimento foi adotado, porém alimentando a célula com 10  $\text{mL min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  (99,99%) juntamente com 30  $\text{mL min}^{-1}$  de  $\text{CO/N}_2$  (10% v/v). Para os experimentos contendo água, um saturador a 50 °C contendo água ultrapura (Milli-Q®, resistividade a 25 °C > 18,2  $\text{M}\Omega \text{ cm}$ ) foi alimentado com 30  $\text{mL min}^{-1}$  de  $\text{CO/N}_2$  (10% v/v). Os fluxos

dos gases CO/N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> foram ajustados por um controlador de fluxo mássico da marca Brooks.

#### 4.2.8. Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água foram realizados em um reator tubular de leito fixo de quartzo operado em fluxo contínuo. O fluxograma do sistema de reação é mostrado na Figura 18. O CO<sub>2</sub> é borbulhado em um saturador encamisado (para o controle da temperatura) a 80 °C contendo água. O CO<sub>2</sub> saturado com água é arrastado para o reator tubular de quartzo, onde se encontra o catalisador. O fluxo de produtos e reagentes não convertidos é conduzido à saída do reator, onde os produtos líquidos da reação e a água vaporizada não convertida são condensados e retidos, enquanto os produtos gasosos e o CO<sub>2</sub> não convertido são levados para análise em linha utilizando cromatografia em fase gasosa (CG). Após passarem pelo CG, os gases seguem por uma tubulação e são conduzidos a um exaustor. O equipamento utilizado para analisar os produtos gasosos e líquidos foi um CG Shimadzu 2014, contendo três detectores, sendo dois TCDs equipados com 5 colunas empacotadas (2 Porapak Q, 1 Porapak N, 1 MS-13X e 1 MS-5A) e um FID equipado com 1 coluna capilar (Stabilwax).

**Figura 18.** Esquema da linha de reação aplicada para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água.



Antes de iniciar a reação, amostras de 500 mg dos catalisadores foram pré-tratadas *in situ* a 300 °C sob fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> por 1 h à pressão atmosférica. Em seguida, o sistema foi resfriado até a temperatura desejada (160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 240 ou 260 °C) e, então, exposto à mistura de CO<sub>2</sub> e vapor d'água em um fluxo total de 40 mL min<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1). A produtividade aos produtos líquidos e a produtividade aos produtos gasosos foram calculadas segundo as Equação 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$Produtividade_{Liq.} \left( \frac{mol_{Liq.}}{h.g_{cat}} \right) = \frac{[Liq.]}{Tempo \times m_{cat}} \times V_{Total} \quad (4.3)$$

$$Produtividade_{gases} \left( \frac{mol_{gases}}{h.g_{cat}} \right) = \frac{\dot{n}}{m_{cat}} \quad (4.4)$$

onde  $[Liq.]$  é a concentração dos produtos líquidos referente ao material condensado;  $V_{Total}$  é o volume total condensado;  $Tempo$  é o tempo total de reação correspondente à coleta do condensado (neste trabalho utilizamos o tempo de 3 horas para cada temperatura);  $\dot{n}$  é fluxo do produto gasoso (mols/h); e  $m_{cat.}$  é a massa de catalisador utilizada nos experimentos. Ressalta-se que a concentração dos produtos líquidos foram obtidas via curva de calibração previamente realizada aos testes catalíticos.

#### 4.2.9. Planejamento de experimentos e otimização quimiométrica

Para estudar o efeito dos parâmetros temperatura e tamanho do cátion impregnado ao Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água, foram realizados planejamento de experimentos e otimização quimiométrica utilizando o planejamento composto central (do inglês *Central Composite Design – CCD*). O número de experimentos realizados consistiu em 2<sup>n</sup> pontos fatoriais com 2n pontos axiais, onde n é o número de variáveis independentes. Para as duas variáveis estudadas neste trabalho (temperatura e tamanho do cátion), o delineamento envolveu quatro pontos fatoriais, quatro pontos axiais e três pontos centrais, sendo estes últimos utilizados para estimar o erro experimental e a reprodutibilidade dos dados. Assim, o número total de experimentos com as duas variáveis foi igual a 11.

As respostas obtidas na produtividade a etanol foram correlacionadas utilizando o modelo desenvolvido a partir da equação polinomial de segundo grau como mostrado na equação 4.5 (NUNES et al., 2012).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (4.5)$$

Onde  $y$  é resposta predita;  $X$  são as variáveis independentes;  $\beta_0$  é uma constante;  $\beta_i$  é o coeficiente linear;  $\beta_{ii}$  é o coeficiente quadrático;  $\beta_{ij}$  é o coeficiente de interação; e  $\varepsilon$  é erro associado ao modelo. Todos os testes estatísticos foram realizados com 95% de confiança.

O software livre Chemoface versão 1.6.1. (NUNES et al., 2012) foi utilizado para o delineamento do planejamento de experimentos bem como para a otimização do sistema através da estimativa dos parâmetros estatísticos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

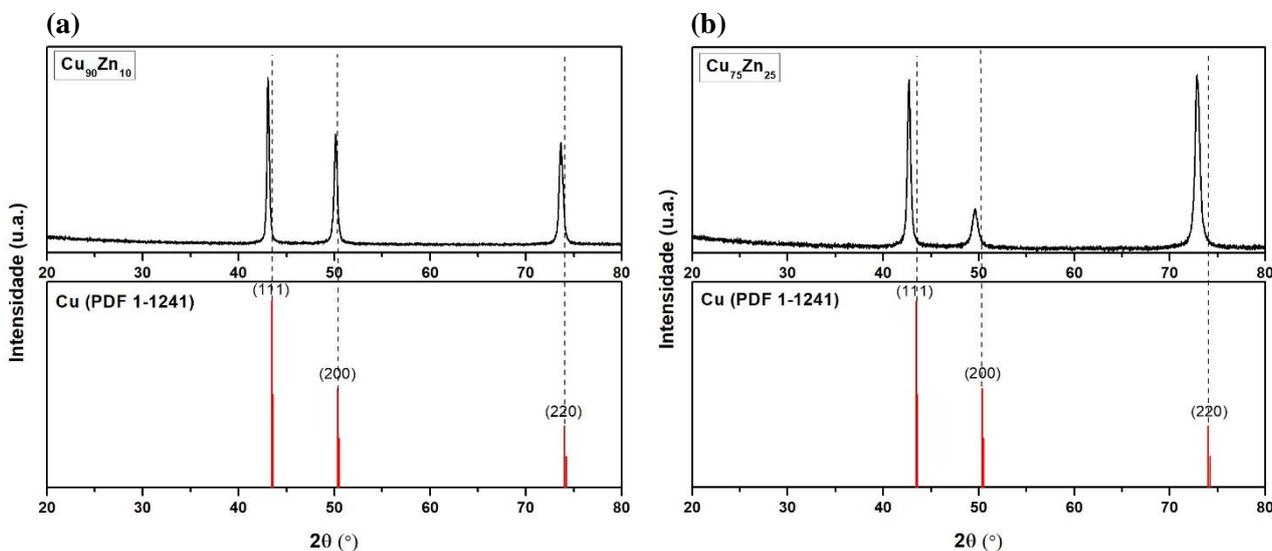
### 5.1. Eletrorredução do CO<sub>2</sub>

#### 5.1.1 Caracterização dos eletrodos

- Difratometria de raios X

Os eletrodos de Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> adquiridos da GoodFellow foram caracterizados por DRX para avaliar a estrutura cristalina desses materiais. A Figura 19 mostra os difratogramas dos eletrodos de Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> (Fig.19a) e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> (Fig.19b). O difratograma de uma amostra padrão de Cu (PDF-1241) também foi adicionado à figura para comparação. É possível notar que o perfil de difração dos materiais de CuZn foi semelhante ao do Cu metálico, com picos em  $2\theta$  iguais a 43,6°, 50,4° e 73,9°, que correspondem, respectivamente, à difração de planos cristalinos de Cu com arranjo atômico superficial equivalente aos dos planos (111), (200) e (220) em uma célula unitária cúbica (SIMON; DREXLER; REED, 1992). Entretanto, nos materiais de CuZn, observou-se um deslocamento dos picos para menores ângulos de difração e, além disso, verificou-se que esse deslocamento aumentou com o aumento do teor de Zn na amostra. O deslocamento dos picos para menores ângulos de difração é explicado pelo aumento nas distâncias médias interatômicas devida à inserção de átomos de Zn (que são maiores que os de Cu) na rede cristalina do Cu, o que diminui o ângulo de difração de raios X. Quanto maiores as distâncias médias interatômicas, menores os ângulos de difração de raios X [ $\theta = \arcsin(\lambda/2d)$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X;  $\theta$  é o ângulo de difração; e  $d$  é a distância entre os planos atômicos]. Por isso, com o aumento do teor de Zn no material, quando se tem um número maior de átomos de Zn inseridos na rede cristalina do Cu, há um aumento mais acentuado das distâncias médias interatômicas e, conseqüentemente, um maior deslocamento dos picos no sentido de menores ângulos de difração de raios X. Esse resultado mostra que os eletrodos investigados são ligas de CuZn com estrutura cristalina similar à do eletrodo de Cu. Portanto, não se espera que exista influência da estrutura cristalina no desempenho catalítico dos materiais de Cu, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>.

**Figura 19.** Difratoogramas de raios-X dos eletrodos de (a)  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}$  e (b)  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}$ . Os números subscritos representam a composição atômica do material. O perfil em vermelho refere-se ao difratograma padrão de Cu metálico (PDF-1241) e as linhas tracejadas servem de guia aos olhos.



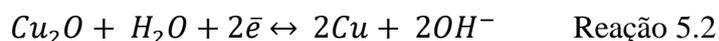
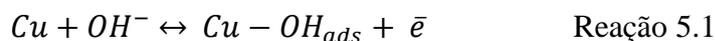
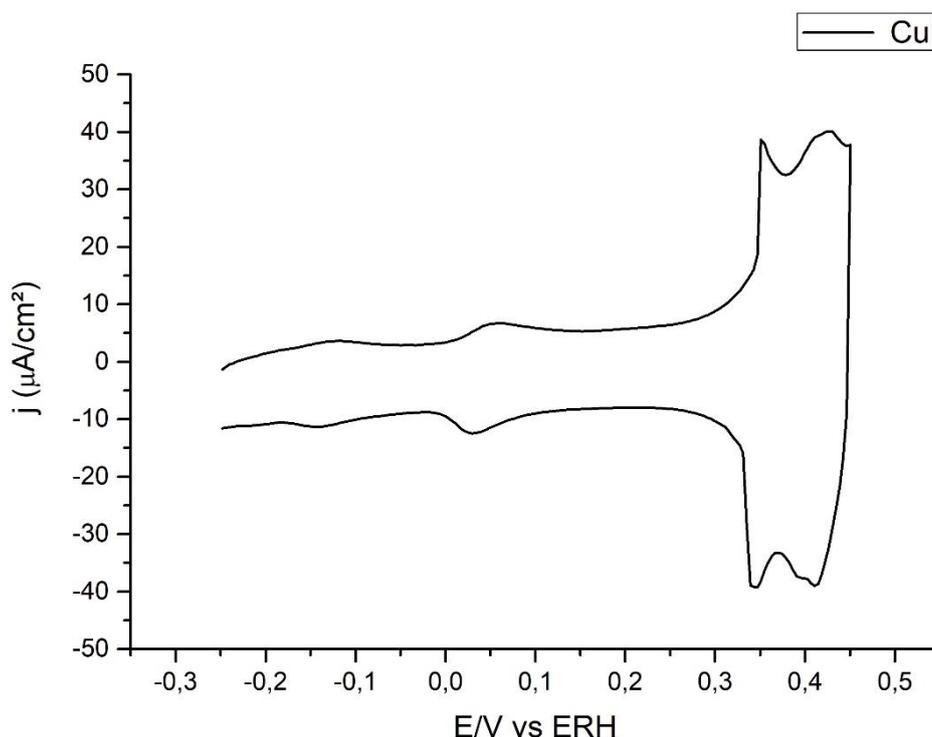
- Voltametria cíclica

Os eletrodos à base de Cu foram caracterizados por voltametria cíclica em uma solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no intervalo de potencial entre  $-0,25 \text{ V}$  e  $0,45 \text{ V}$  com uma velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Essa metodologia foi proposta por Schouten et al. (P. SCHOUTEN; GALLENT; KOPER, 2013).

O perfil voltamétrico do eletrodo de Cu pode ser visto na Figura 20. Na região de potencial entre  $-0,25 \text{ V}$  e  $0,45 \text{ V}$  vs ERH são observados picos de oxidação (na varredura positiva de potencial) e redução (na varredura negativa de potencial) completamente simétricos em torno de  $-0,15 \text{ V}$ ,  $0,05 \text{ V}$ ,  $0,35 \text{ V}$  e  $0,43 \text{ V}$  que são característicos de processos reversíveis de adsorção (pico anódico) e dessorção (pico catódico) de espécies sobre o/do Cu (P. SCHOUTEN; GALLENT; KOPER, 2013). Em particular, os picos relativamente pouco intensos em  $-0,15 \text{ V}$  são atribuídos à adsorção e dessorção de hidroxila em terraços (100) do Cu policristalino (P. SCHOUTEN; GALLENT; KOPER, 2013), de acordo com a reação 5.1. Em  $0,05 \text{ V}$ , picos reversíveis mais intensos que aqueles observados em aproximadamente  $-0,15 \text{ V}$  também são associados à adsorção e dessorção de hidroxila, porém em terraços (111) do Cu. Esses resultados mostram que há uma densidade maior de terraços (111) em relação aos (100) no eletrodo de Cu policristalino investigado neste trabalho. Esta interpretação é suportada pelo difratograma de raios X de Cu policristalino (PDF 1-1241), apresentado na Figura 19, em que a

intensidade do pico de difração dos planos cristalinos (111) é maior que a do pico de difração dos planos cristalinos (200) que, por definição, são idênticos aos (100). Os picos reversíveis em 0,35 V e 0,43 V referem-se à oxidação do Cu a Cu<sub>2</sub>O (picos anódicos) e redução do Cu<sub>2</sub>O a Cu (picos catódicos), que ocorrem segundo a reação 5.2. Assim como no caso da interação do Cu com os íons hidroxila, a existência de mais de um pico associado à oxidação do Cu e à redução dos óxidos de Cu se deve ao fato do material ser policristalino.

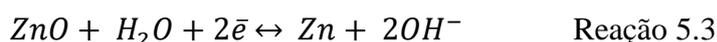
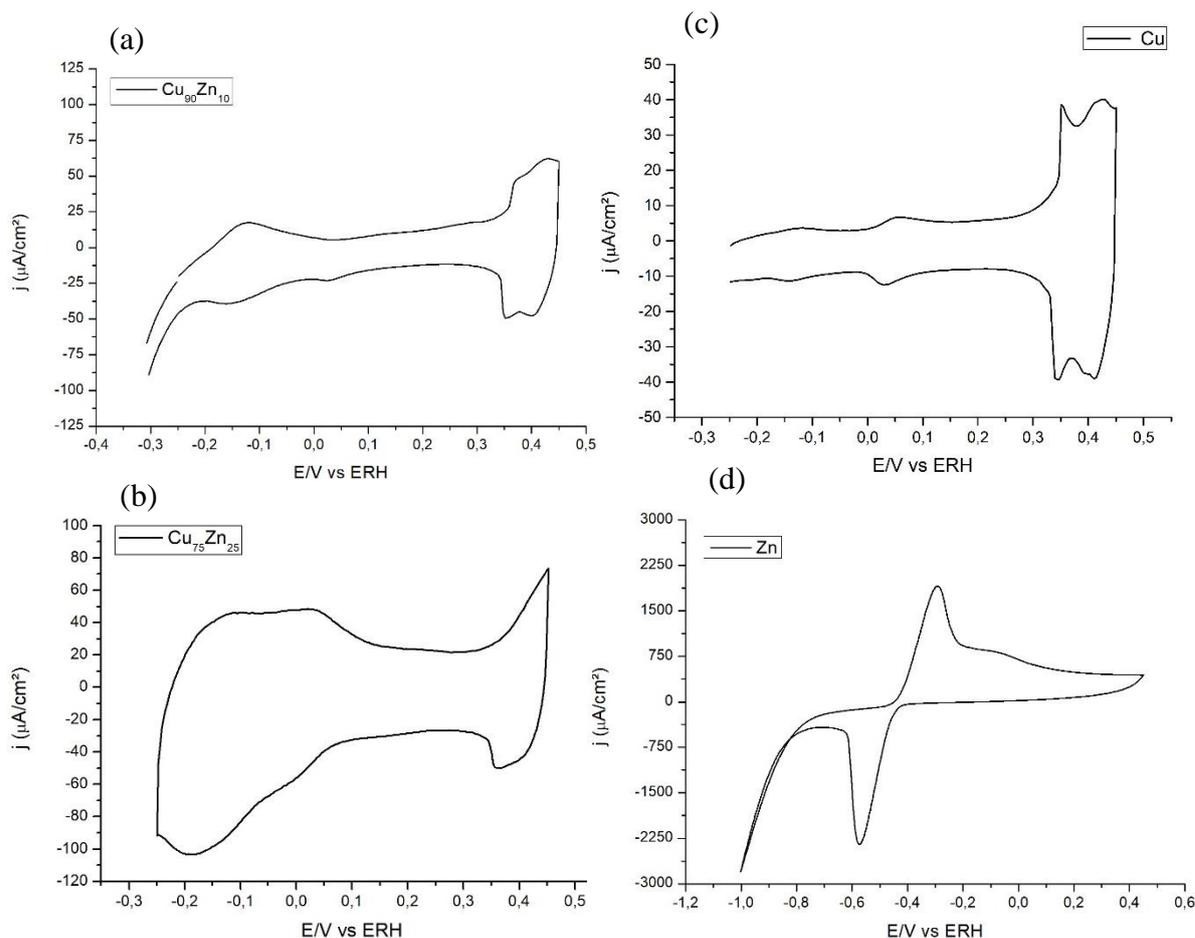
**Figura 20.** Voltamograma cíclico do eletrodo de Cu em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.



Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CuZn em uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> são mostrados na Figura 21. Os perfis dos eletrodos de Cu (Fig.21c) e de Zn (Fig.21d) também foram adicionados à Figura 21 para comparação. Pode-se observar que o eletrodo de Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> (Fig.21a) apresenta um perfil similar ao do Cu (Fig.21c), sendo evidentes os picos reversíveis de oxidação e redução do Cu em 0,35 V e 0,43 V. Além

disso, também é possível notar picos de oxidação e redução em  $-0,15$  V, que no Cu estão associados à adsorção e dessorção de hidroxila em terraços (100). Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de que o pico anódico em  $-0,15$  V também esteja relacionado com um processo envolvendo o Zn, já que no perfil do Zn (Fig.21d) se observa um ombro nesta região de potencial, que é característico da oxidação de Zn a ZnO (reação 5.3). Vale a pena ressaltar que os eletrodos de CuZn foram investigados em uma faixa de potencial de  $-1,0$  V até  $0,45$  V, como também realizado no eletrodo de Zn, porém os perfis até o potencial de  $-1,0$  V não foram apresentados na Fig. 21, pois após  $-0,3$  V observou-se apenas sinais referentes à reação de evolução de hidrogênio. Portanto, no perfil do eletrodo de  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}$ , embora o pico em aproximadamente  $-0,15$  V possa ter contribuição da oxidação de Zn, não se observam os picos mais intensos de oxidação e redução do Zn em torno de  $-0,3$  V e  $-0,55$  V, respectivamente, evidenciados na Figura 21d (reação 5.3). O pico característico de dessorção de hidroxila (processo catódico) do Cu (Figura 21c), que ocorre em  $0,05$  V, também é observado no perfil do eletrodo de  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}$ , embora o correspondente pico de adsorção (processo anódico) não seja evidenciado. Outra característica importante a ser destacada é que a variação da corrente em função do potencial, abaixo de  $-0,2$  V, é relativamente maior para o eletrodo de  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}$  (dado não mostrado) que aquela observada para os eletrodos de Cu e Zn. Essa corrente está associada à reação de evolução de hidrogênio (observada experimentalmente), o que mostra que o  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}$  é mais ativo em maiores potenciais à produção de hidrogênio que o Cu e o Zn puro. Com base nas características dos perfis voltamétricos, torna-se evidente que os processos que ocorrem no eletrodo bimetálico são mais complexos em relação àqueles que se passam sobre os materiais monometálicos.

**Figura 21.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>, (b) Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>, (c) Cu e (d) Zn em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.



O perfil do eletrodo de Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> (Fig.21b) também traz algumas semelhanças ao do Cu, porém com mudanças mais significativas em comparação com o perfil do eletrodo de Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>. É possível observar variações de corrente relativas a processos de oxidação e redução do Cu na região entre 0,35 e 0,45 V, com a diferença de que, no eletrodo de Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>, não está clara a ocorrência de processos em sítios de Cu com diferentes energias superficiais (visto que para o eletrodo de Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> não são observados dois picos nesta região, como evidenciado para Cu e Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>) e, além disso, possivelmente os processos de oxidação e redução do Cu podem ser menos reversíveis que aqueles que ocorrem sobre Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e Cu (dada a falta de simetria entre a região anódica e a catódica no voltamograma do eletrodo de Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>). Além disso, no Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> a região da dupla camada entre 0,1V e 0,35V também é mais alargada que no Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e no Cu, bem como

as variações de corrente entre -0,25V até 0,1V. Os fenômenos que acontecem nessa região podem ser complexos e difíceis de serem determinados. São necessários estudos mais aprofundados para esclarecê-los, o que foge dos objetivos deste trabalho.

A síntese dos eletrodos derivados de óxidos (eletrodos OD) foi realizada varrendo-se o potencial entre as regiões de oxidação e redução do Cu na presença de íons Cl<sup>-</sup>, com base no procedimento reportado por Roberts et al. (ROBERTS; KUHL; NILSSON, 2015). Neste processo, o Cl<sup>-</sup> tem um papel muito importante na oxidação do Cu. Particularmente, o Cl<sup>-</sup> reage com o Cu formando CuCl, que, na presença de água, em pH neutro ou básico e em condições favoráveis de potencial, se converte em Cu<sub>2</sub>O, como pode ser observado pelas reações 5.4 e 5.5.

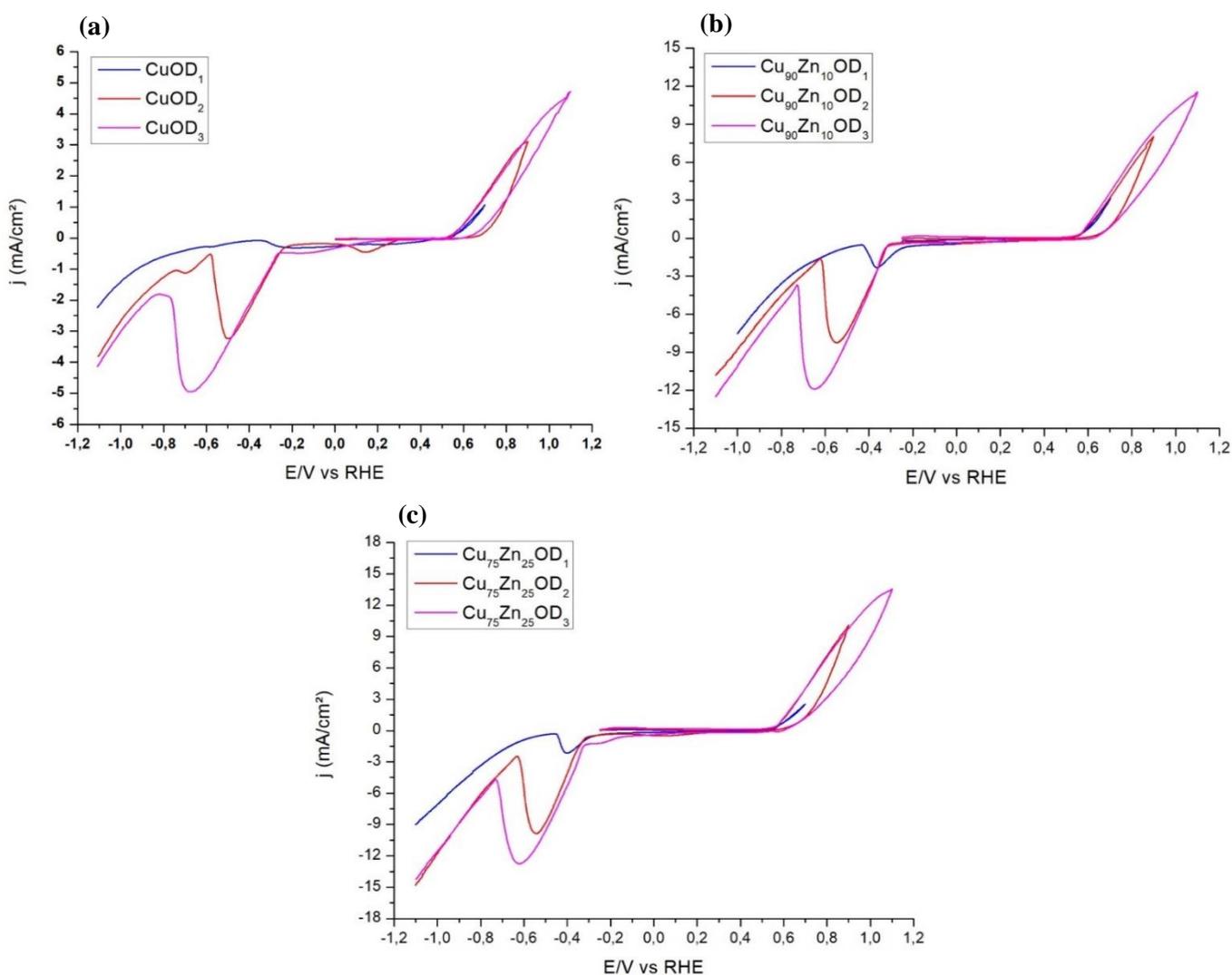


No procedimento reportado por Roberts et al. (ROBERTS; KUHL; NILSSON, 2015), a síntese do eletrodo de CuOD na presença de Cl<sup>-</sup> foi realizada por uma varredura positiva de potencial com início em 0,0 V até 0,9 V vs ERH, que resultou na oxidação da superfície do Cu, seguida por uma varredura negativa de potencial de 0,9 V até -1,2 V vs ERH, que levou à redução do Cu<sub>x</sub>O a Cu. Esse ciclo foi repetido por 4 vezes, sendo que, a partir do 2º ciclo, a varredura positiva de potencial compreendeu o intervalo de -1,2 V até 0,9 V vs ERH. No presente trabalho, para a síntese dos eletrodos de CuOD e CuZnOD, seguiu-se o procedimento empregado por Roberts et al., mas foram aplicados três diferentes limites superiores de potencial, em particular 0,7, 0,9 e 1,1 V, originando assim três materiais a partir do eletrodo de Cu (CuOD<sub>1</sub>, CuOD<sub>2</sub> e CuOD<sub>3</sub>), três materiais a partir do Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> (Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>1</sub>, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>2</sub> e Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>3</sub>) e três materiais a partir do Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> (Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>1</sub>, Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>2</sub> e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>3</sub>). Os catalisadores OD<sub>1</sub>, OD<sub>2</sub> e OD<sub>3</sub> representam os eletrodos oxidados até 0,7, 0,9 e 1,1 V, respectivamente.

A Figura 22 mostra os voltamogramas dos eletrodos de CuOD (Fig.22a), Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD (Fig.22b) e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD (Fig.22c) em uma solução de KHCO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e KCl 4 mmol L<sup>-1</sup>, referentes ao 4º ciclo de potencial. Para os materiais de CuOD, o pico de oxidação que se inicia em torno de 0,5 V é associado com a reação de oxidação do Cu a Cu<sub>2</sub>O, já o pico centrado em -0,2 V (CuOD<sub>1</sub>) é atribuído à reação de redução do Cu<sub>2</sub>O a Cu (LUM et al., 2017), que provavelmente seja o mesmo fenômeno observado em -0,5 V (CuOD<sub>2</sub>) ou -0,7 V (CuOD<sub>3</sub>). O deslocamento do ponto central do pico o CuOD<sub>2</sub> e

CuOD<sub>3</sub> ocorreu provavelmente pelo maior consumo de elétrons devido ao maior potencial de oxidação aplicado sobre eles. Na varredura negativa de potencial, além desse pico, há também outros centrados em 0,18 V e -0,7 V (CuOD<sub>2</sub>) e um ombro em torno de -0,1 V (CuOD<sub>3</sub>). Essas variações de corrente podem estar relacionadas com (i) processos de redução de Cu<sub>2</sub>O envolvendo cristais do material policristalino com diferentes energias superficiais ou, alternativamente, (ii) etapas intermediárias/adicionais da redução de Cu<sub>2</sub>O a Cu. Investigações mais aprofundadas são necessárias para elucidar a origem desses picos de redução. Os perfis voltamétricos dos eletrodos de CuZnOD são similares àqueles dos eletrodos de CuOD, mas é possível que os picos observados nos voltamogramas dos eletrodos de CuZnOD também incluam contribuições dos processos de oxidação e redução do Zn.

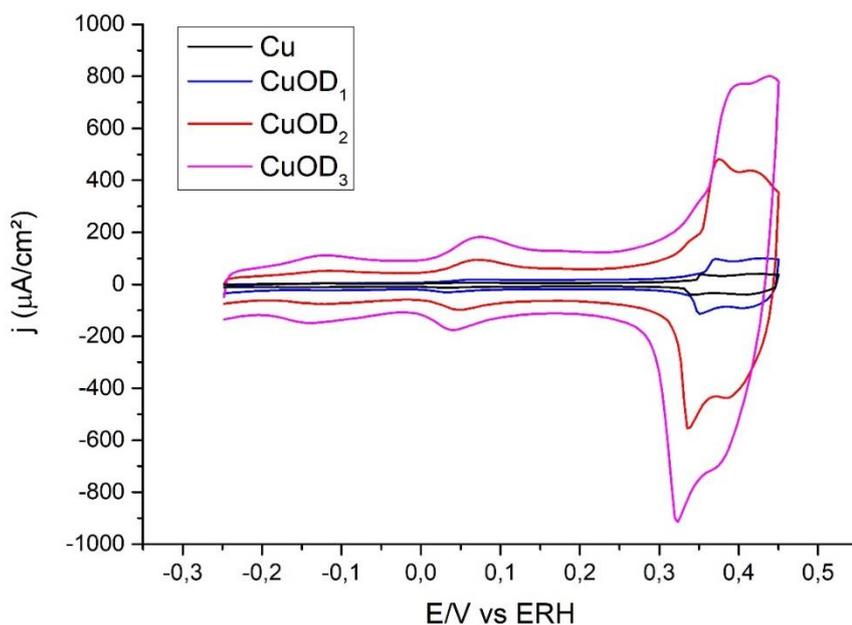
**Figura 22.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) CuOD, (b) Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD e (c) Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD em uma solução de KHCO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e KCl 4 mmol L<sup>-1</sup>, obtidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup>.



Depois de terem sido preparados eletroquimicamente em uma solução de  $\text{KHCO}_3$  e  $\text{KCl}$ , os eletrodos de  $\text{CuOD}$  e  $\text{CuZnOD}$  foram caracterizados em uma solução de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , como foi realizado com os eletrodos de  $\text{Cu}$  (Figura 20) e  $\text{CuZn}$  (Figura 21). Os respectivos voltamogramas cíclicos encontram-se nas Figuras 23 e 24. Os perfis dos materiais metálicos também foram adicionados às figuras para comparação.

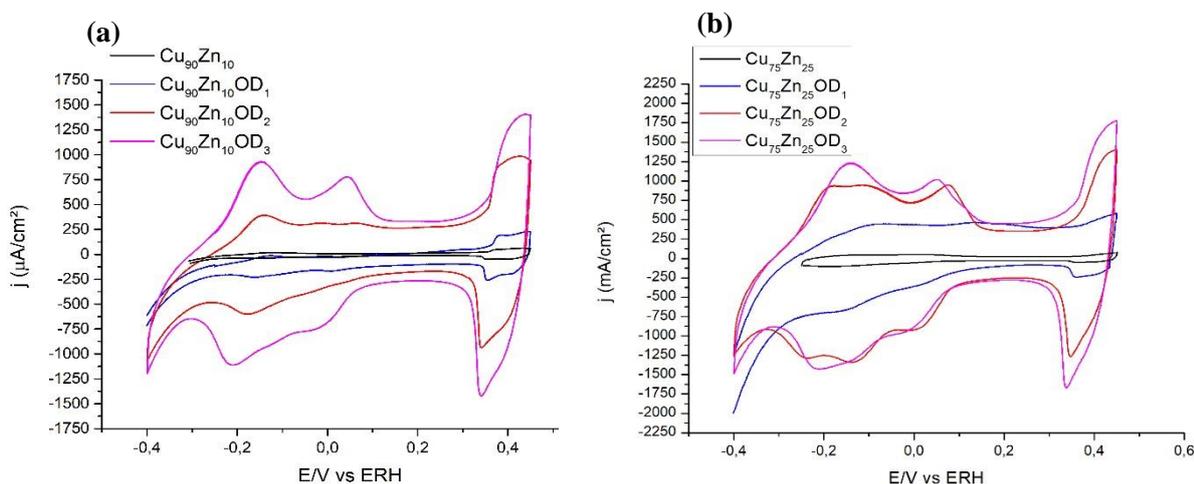
Na Figura 23, nota-se que os três eletrodos de  $\text{CuOD}$  apresentaram perfil voltamétrico similar ao do  $\text{Cu}$  metálico. São observados os picos reversíveis referentes à adsorção e dessorção de  $\text{OH}^-$  em terraços (100) e (111) em  $-0,15 \text{ V}$  e  $0,05 \text{ V}$ , respectivamente, bem como os picos reversíveis de oxidação e redução do  $\text{Cu}$  em  $0,35 \text{ V}$  e  $0,43 \text{ V}$ . Entretanto, ao se comparar os perfis, é nítido que a intensidade de cada um dos picos é maior para o  $\text{CuOD}$  que para o  $\text{Cu}$  e, ainda, está claro que elas aumentam com o aumento do valor do potencial de oxidação, de forma que a intensidade dos picos seguiu a seguinte tendência:  $\text{CuOD}_1 < \text{CuOD}_2 < \text{CuOD}_3$ . Esses resultados mostram que uma quantidade relativamente maior de  $\text{OH}^-$  pode se adsorver/dessorver sobre a/da superfície dos eletrodos de  $\text{CuOD}$ . Em outras palavras, a quantidade de sítios ativos nesses materiais é maior que aquela referente ao material não-tratado eletroquimicamente. Portanto, o procedimento de geração dos materiais  $\text{CuOD}$  ocasionou um aumento da área superficial de cobre e essa área foi gradualmente aumentada com o aumento do potencial de oxidação empregado nesse processo.

**Figura 23.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de  $\text{CuOD}$  em  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidos a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



Diferentemente dos materiais de CuOD, na Figura 24, observa-se que houve mudanças significativas nos perfis voltamétricos dos eletrodos de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{OD}$  em relação àqueles dos eletrodos de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y$ , além do fato das intensidades dos picos de oxidação e redução também terem aumentado com o aumento do valor do potencial de oxidação aplicado no processo de geração dos materiais derivados de óxidos, seguindo a ordem  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{OD}_1 < \text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{OD}_2 < \text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{OD}_3$ . Em particular, nos voltamogramas cíclicos dos materiais de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{OD}$ , a região abaixo de 0,1 V é mais complexa que a correspondente ao voltamograma cíclico do  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y$ , o que indica que outros processos de oxidação e redução estão ocorrendo sobre os  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{OD}$ .

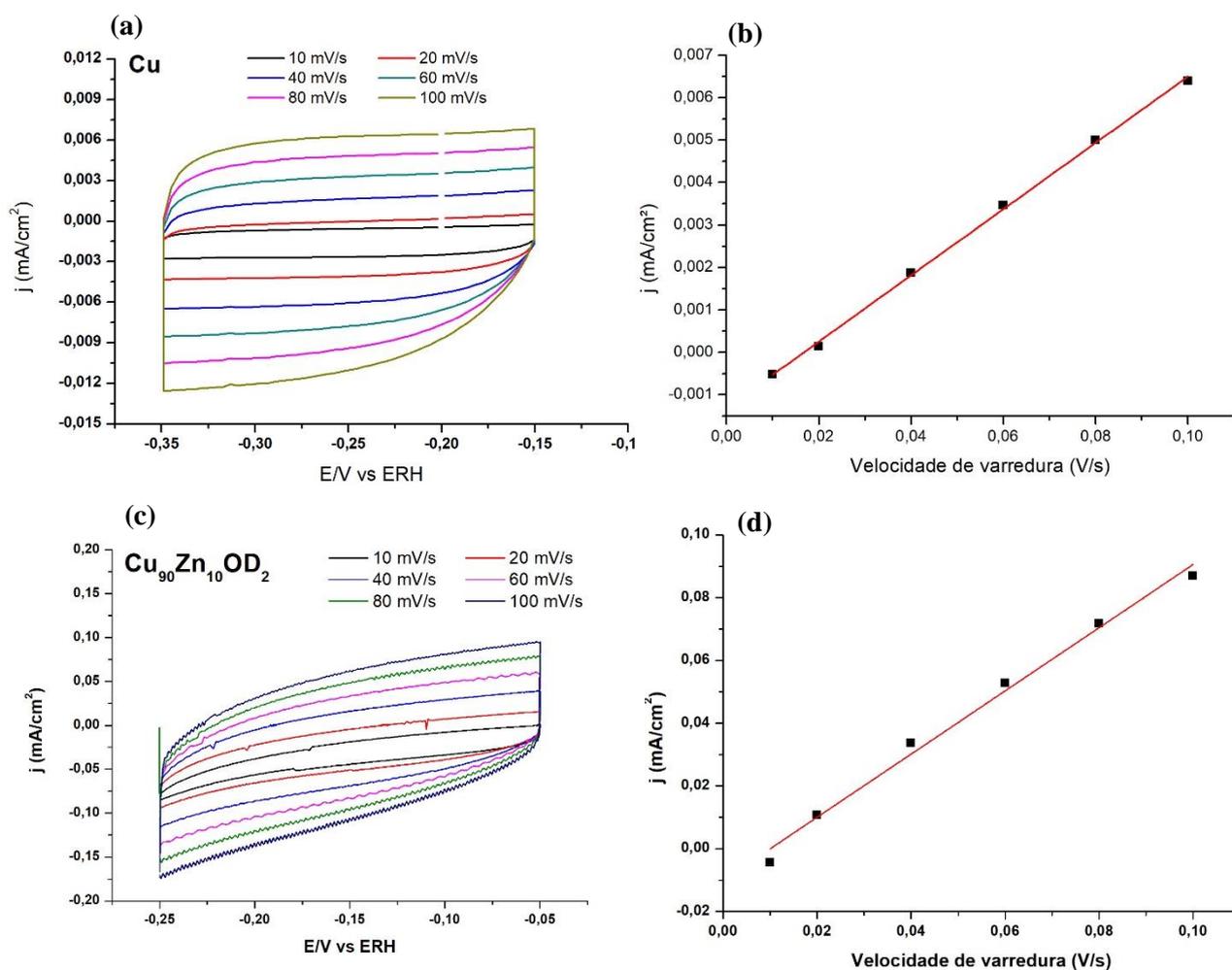
**Figura 24.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a)  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}$  e (b)  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}$  em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.



O fator de rugosidade (FR) foi determinado através de medidas de capacitância da dupla camada elétrica, de acordo com um procedimento reportado anteriormente na literatura (LI; KANAN, 2012; LUM et al., 2017). Para exemplificar o processo de determinação do fator de rugosidade dos materiais investigados aqui, a Figura 25 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo de Cu (Fig.25a) e do eletrodo de  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_2$  (Fig.25c) em  $\text{HClO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> entre -0,35 V e -0,15 V (para o Cu) e -0,15 V e -0,05 V (para o  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_2$ ), obtidos às velocidades de varredura de 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV s<sup>-1</sup>. As densidades de corrente da dupla camada elétrica correspondentes às diferentes velocidades de varredura foram plotadas em função da velocidade de varredura, gerando uma reta, como mostrado na Fig. 25b (para o Cu) e na Fig. 25d (para o  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_2$ ). O coeficiente angular da reta é igual à capacitância da dupla camada elétrica ( $j = C_{DL} \cdot v$ ).

Assim, como já descrito no procedimento experimental (seção 4.1.3), o fator de rugosidade (FR) pode ser obtido diretamente dividindo os valores de capacitância da dupla camada elétrica do eletrodo em estudo pela capacitância da dupla camada elétrica do eletrodo de referência,  $FR = C_{DL}/C_s$ . O fator de rugosidade do eletrodo de cobre, usado como referência, e do eletrodo de  $Cu_{90}Zn_{10}OD_2$  foram iguais a 1 e 12,94, respectivamente. Da mesma maneira, foram determinados os valores de capacitância e fator de rugosidade dos eletrodos de  $Cu_{90}Zn_{10}$ , e  $Cu_{75}Zn_{25}$  e dos eletrodos derivados de óxidos (eletrodos OD). Esses valores são mostrados na Tabela 2.

**Figura 25.** Densidades de corrente versus potencial em diferentes velocidades de varredura para Cu (a) e  $Cu_{90}Zn_{10}OD_2$  (c) em  $HClO_4$  0,1 mol  $L^{-1}$ . Densidades de corrente capacitiva versus velocidade de varredura para (b) Cu e (d)  $Cu_{90}Zn_{10}OD_2$ .



**Tabela 2.** Valores de capacitância e de fatores de rugosidade dos eletrodos de Cu, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>, e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> e dos respectivos materiais derivados de óxidos (eletrodos OD).

<b>Amostra</b>	<b>Capacitância (mF/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Fator de Rugosidade</b>
<b>Cu</b>	0,08	1,00
<b>CuOD<sub>1</sub></b>	0,14	1,83
<b>CuOD<sub>2</sub></b>	0,23	2,88
<b>CuOD<sub>3</sub></b>	0,43	5,50
<b>Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub></b>	0,10	2,70
<b>Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>1</sub></b>	0,40	5,12
<b>Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>2</sub></b>	1,01	12,94
<b>Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>3</sub></b>	1,47	18,84
<b>Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub></b>	0,55	7,10
<b>Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>1</sub></b>	0,58	7,43
<b>Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>2</sub></b>	1,17	15,00
<b>Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>3</sub></b>	1,42	18,20

Como pode ser visto na Tabela 2, o eletrodo de Cu, de acordo com o esperado, foi o que apresentou os menores valores de capacitância e fator de rugosidade dentre todos os eletrodos estudados. Desta forma, esta será a superfície menos rugosa entre os materiais aplicados à redução do CO<sub>2</sub> para a síntese de componentes C<sub>2+</sub>. O eletrodo de Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> apresentou um fator de rugosidade de 2,70, enquanto o valor correspondente ao eletrodo de Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> foi de 7,10. Portanto, a rugosidade aumentou com o aumento do teor de Zn na composição das ligas de CuZn. Além disso, para os eletrodos de Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD, o fator de rugosidade aumentou gradualmente com o aumento do potencial de oxidação empregado no processo de geração desses materiais. Desta maneira, os eletrodos OD<sub>3</sub>, expostos a um potencial de oxidação de até 1,1 V, apresentaram um fator de rugosidade maior que os eletrodos OD<sub>2</sub>, expostos a um potencial de oxidação de até 0,9 V que, por sua vez, foram superiores aos dos eletrodos OD<sub>1</sub>, expostos a um potencial de oxidação de até 0,7 V. Esses resultados estão de acordo com o esperado, já que, com o aumento do potencial de oxidação, uma quantidade maior de camadas próximas à superfície do eletrodo pode ser oxidada (CIGADA; CABRINI; PEDEFERRI, 1992), uma vez que ao se aplicar valores de potenciais maiores que o potencial de oxidação do metal, o processo de corrosão se intensifica, promovendo, assim, uma maior rugosidade superficial. Ainda, esses resultados corroboram aqueles obtidos na caracterização dos

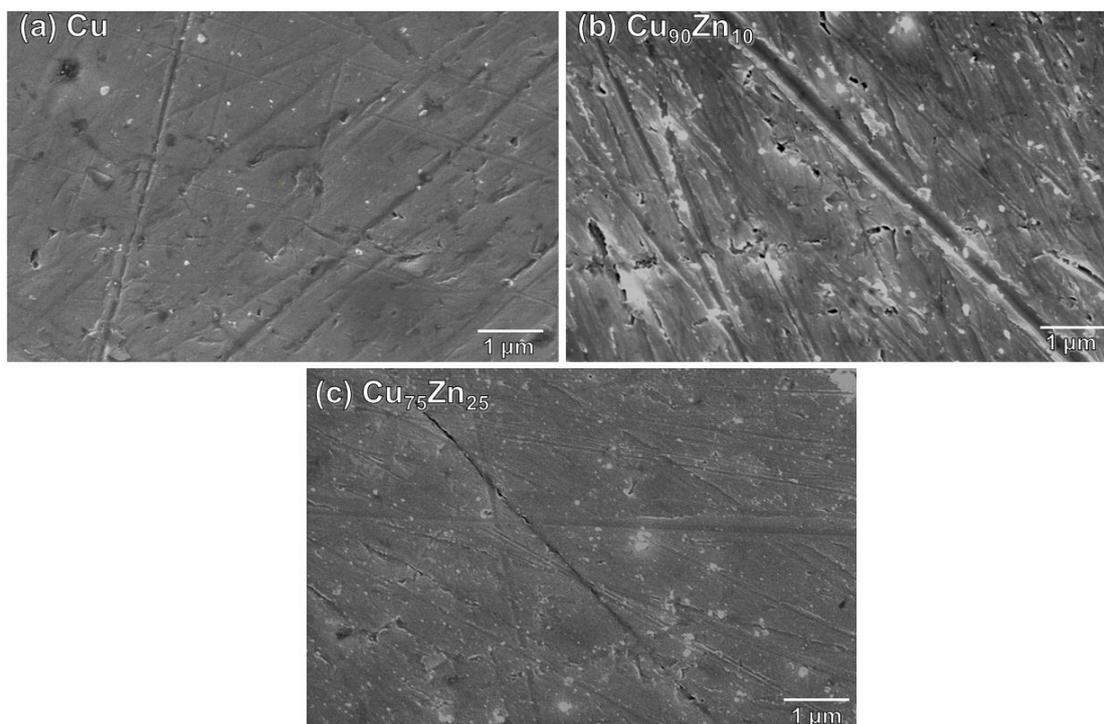
materiais em NaOH (Fig.23 e Fig.24), que indicaram que o aumento do potencial de oxidação do processo de obtenção dos eletrodos derivados de óxidos estava associado a um aumento da área metálica ativa dos materiais, considerando-se uma área geométrica fixa. O aumento de área metálica ativa (Fig.23 e Fig.24) pode ser explicado pelo aumento da rugosidade superficial dos materiais (Tabela 2).

- *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A morfologia superficial dos eletrodos foi investigada por MEV e as correspondentes imagens são apresentadas nas Figuras 26 – 29.

Observa-se que os eletrodos de Cu (Fig.26a), Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> (Fig.26b) e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> (Fig.26c), que não foram expostos a um tratamento oxidativo, apresentaram uma superfície relativamente lisa. Esse resultado está de acordo com o esperado, uma vez que, como já foi mencionado anteriormente, esses materiais foram polidos aplicando-se suspensões de alumina com diferentes granulometrias (e, além disso, o eletrodo de Cu também foi eletropolido em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) para minimizar os defeitos superficiais. Os defeitos nas estruturas dos eletrodos de Cu e CuZn, vistos nas imagens, são de dimensões menores que aquelas dos grãos de alumina empregados no polimento e, por isso, pode ser que não tenham sido eliminados no polimento ou, alternativamente, podem ter sido gerados em contato com o oxigênio, quando expostos ao ar antes das análises de microscopia. Ressalta-se que a exposição ao ar foi minimizada quando se aplicou os eletrodos nos ensaios eletroquímicos, já que, neste caso, após o polimento dos eletrodos, eles foram prontamente alocados em um ambiente inerte, contendo apenas argônio. De qualquer forma, ainda que alguns defeitos de dimensões nanométricas tenham sido observados, neste trabalho, em que avaliaremos superfícies muito mais rugosas (como será visto mais à frente), esses pequenos defeitos não serão determinantes para alterar a tendência do desempenho catalítico dos materiais.

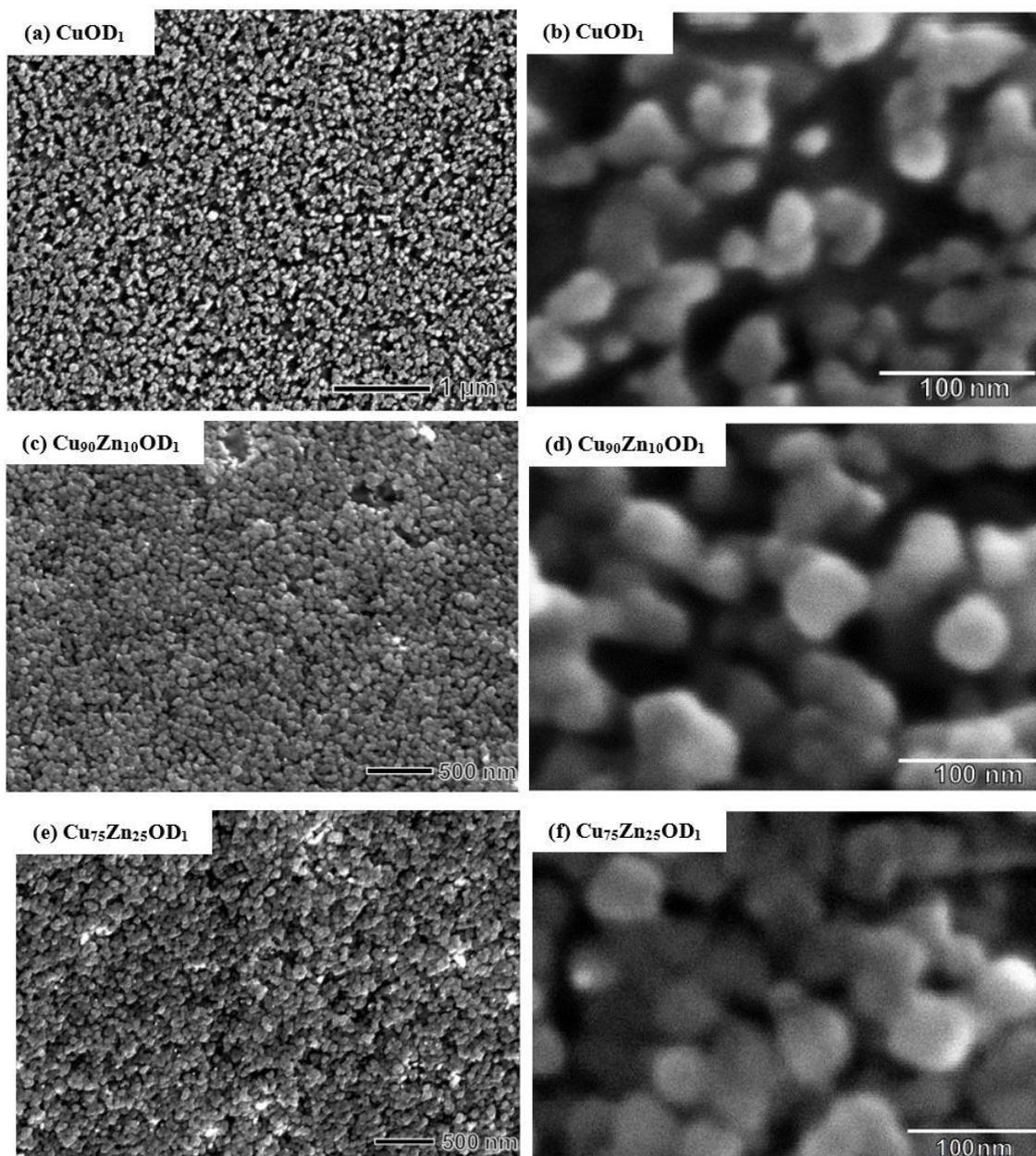
**Figura 26.** Imagens de MEV dos eletrodos de (a) Cu, (b) Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e (c) Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>.



A morfologia superficial dos eletrodos OD (Figuras 27, 28 e 29) foi significativamente diferente em relação à dos eletrodos de Cu, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> (Figura 26). De modo geral, as superfícies dos eletrodos OD apresentaram-se bastante rugosas. Esses resultados estão de acordo com os dos ensaios eletroquímicos apresentados e discutidos anteriormente, sumarizados na Tabela 2.

Para os eletrodos OD<sub>1</sub> (CuOD<sub>1</sub> – Fig.27a e b, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>1</sub> – Fig.27c e d, Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>1</sub> – Fig.27e e f), as imagens mostram que, no processo de oxidação até 0,7 V na presença de Cl<sup>-</sup>, houve formação de nanopartículas de forma arredondada não regulares com tamanhos inferiores a 50 nm, distribuídas homogeneamente nas superfícies dos eletrodos. Esse resultado é interessante, pois, em eletrocatalise, a interação das moléculas reagentes e intermediários da reação com a superfície do catalisador é influenciada não apenas pela composição do material (Cu vs. CuZn, por exemplo), mas também pela sua rugosidade superficial.

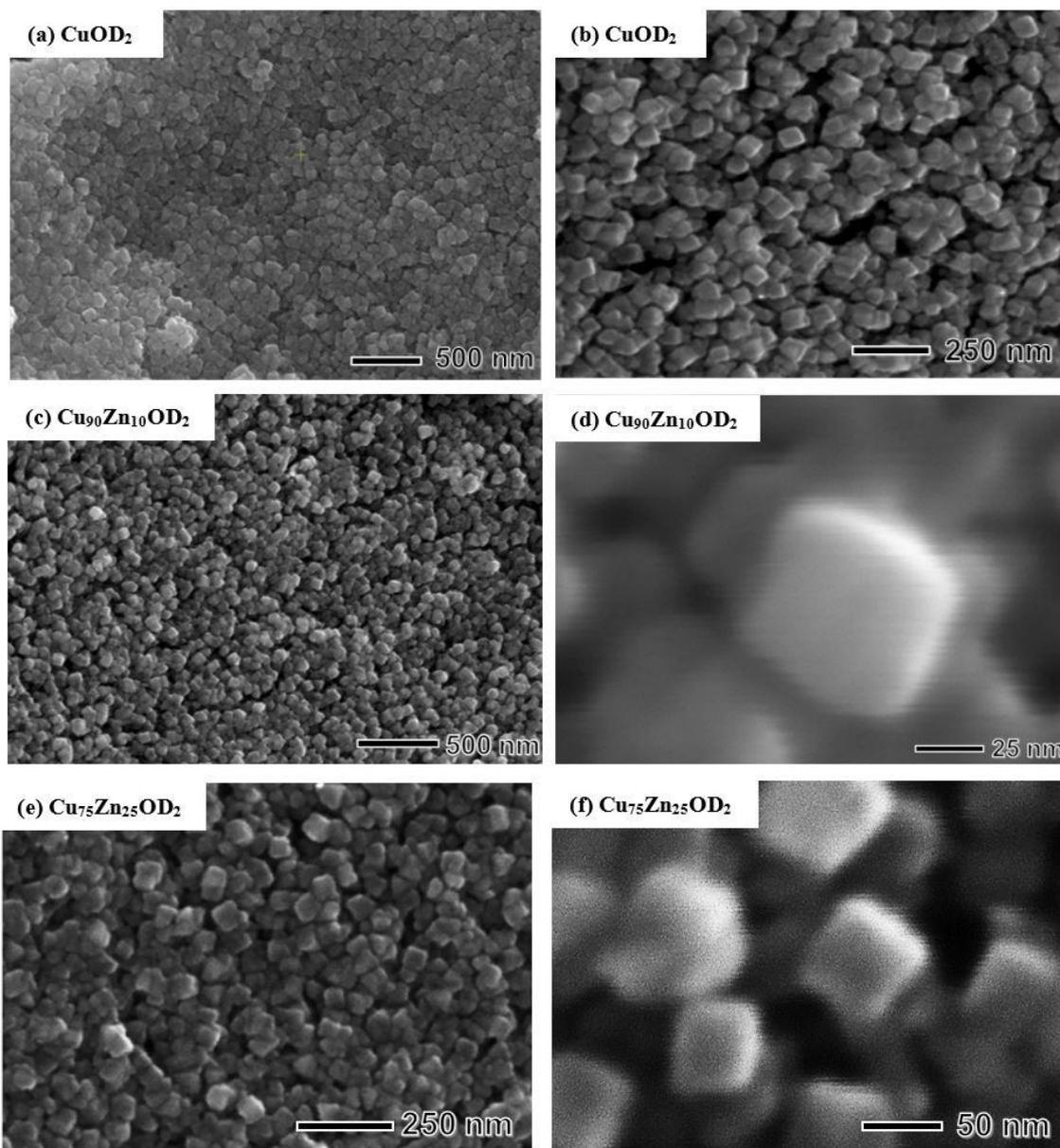
**Figura 27.** Imagens de MEV dos eletrodos de  $\text{CuOD}_1$  [(a) e (b)],  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_1$  [(c) e (d)] e  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}_1$  [(e) e (f)].



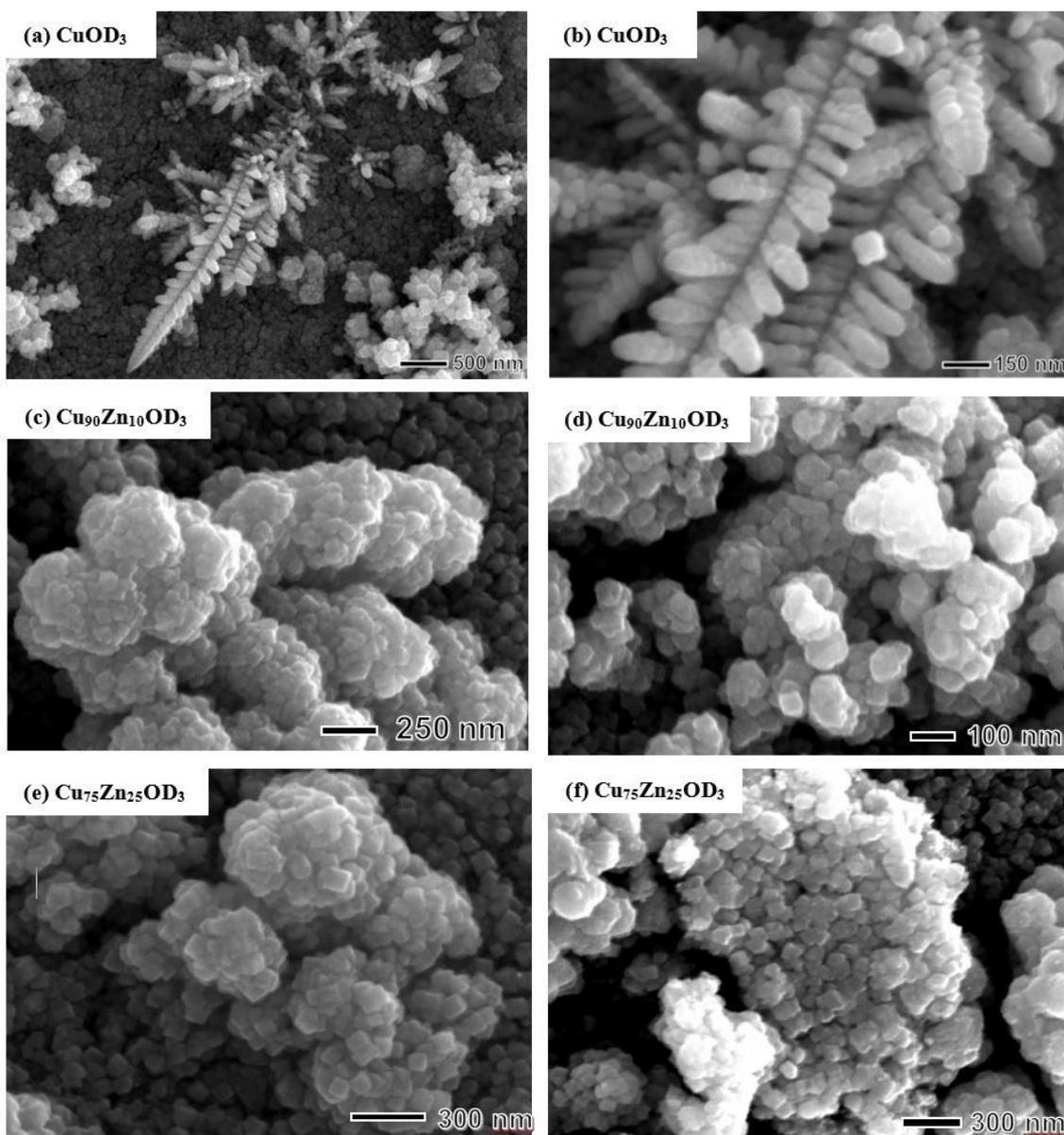
Interessantemente, verificou-se que a morfologia superficial dos eletrodos OD<sub>2</sub> é bastante distinta daquela dos eletrodos OD<sub>1</sub>. Em particular, para os eletrodos OD<sub>2</sub> (CuOD<sub>2</sub> – Fig.28a e b, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>2</sub> – Fig.28c e d, Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>2</sub> – Fig.28e e f), a aplicação de um potencial de oxidação de até 0,9 V no processo de geração desses materiais levou à formação de nanocubos regulares com cerca de 50 nm de aresta, distribuídos homogeneamente nas superfícies dos eletrodos. A metodologia de síntese de nanocubos de Cu na presença de Cl<sup>-</sup> já foi reportada anteriormente (ROBERTS; KUHL; NILSSON, 2015, 2016), mas a síntese de nanocubos de CuZn, realizada no presente trabalho, é inédita. Esse resultado é pertinente porque nos permitirá investigar não apenas a influência da rugosidade superficial como também a interferência da forma das nanopartículas que compõem a superfície no desempenho catalítico dos materiais em estudo.

Analisando-se agora a morfologia das superfícies dos eletrodos OD<sub>3</sub> (CuOD<sub>3</sub> – Fig.29a e b, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>3</sub> – Fig.29c e d, Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>3</sub> – Fig.29e e f), nota-se que elas são diferenciadas em comparação com as dos eletrodos OD<sub>1</sub> e OD<sub>2</sub>. No tratamento eletroquímico de Cu, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> para geração dos materiais derivados de óxidos, o emprego de um potencial de oxidação de até 1,1 V ocasionou a produção de nanopartículas sem forma definida, aglomeradas em determinadas regiões das superfícies. Mais especificamente, no eletrodo de CuOD<sub>3</sub> (Fig.29a e b) houve a formação de dendritas, que se organizaram como se fossem folhas de plantas recompostas. Por outro lado, nos eletrodos de CuZn, a organização das nanopartículas se parece com a de uma couve-flor. Esses resultados também são relevantes, visto que o arranjo das nanopartículas que compõem as superfícies dos materiais em estudos pode ter um efeito no desempenho catalítico deles na síntese de componentes C<sub>2+</sub> a partir do CO<sub>2</sub>.

**Figura 28.** Imagens de MEV dos eletrodos de  $\text{CuOD}_2$  [(a) e (b)],  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_2$  [(c) e (d)] e  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}_2$  [(e) e (f)].



**Figura 29.** Imagens de MEV dos eletrodos de  $\text{CuOD}_3$  [(a) e (b)],  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_3$  [(c) e (d)] e  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}_3$  [(e) e (f)].



- *Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplada ao MEV*

A composição atômica superficial dos eletrodos foi investigada por EDX e os resultados destes estudos são mostrados na Tabela 3. Um dos objetivos principais destas análises foi verificar se as composições atômicas das superfícies dos eletrodos de CuZn (em termos dos teores de Cu e Zn) sofreram alterações após o tratamento oxidativo.

Como visto na Tabela 3, as superfícies dos eletrodos de Cu e CuOD eram compostas apenas por Cu, o que já era esperado. Os teores de Cu e Zn nas superfícies das ligas de Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> foram de 90% de Cu e 10% de Zn para o Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> e 75% de Cu e 25% de Zn para o Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>. Estes valores condizem com as especificações informadas pelo fornecedor. Por outro lado, para os eletrodos de Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>OD, a composição atômica da superfície foi diferente daquela dos eletrodos de Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>, o que demonstra que o tratamento oxidativo modificou não apenas a morfologia (Figuras 26 – 29) como também a composição química superficial dos materiais. Em particular, o teor de Zn na superfície dos eletrodos de Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>OD diminuiu em relação ao da respectiva superfície de Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub> e essa diferença foi gradualmente maior com o aumento do potencial de oxidação empregado no processo de geração dos materiais derivados de óxidos. Por exemplo, para o eletrodo de Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>1</sub>, submetido a um potencial de oxidação de até 0,7 V, a composição atômica superficial foi de 78% de Cu e 22% de Zn. Já para o eletrodo de Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>2</sub>, exposto a um potencial de oxidação de até 0,9 V, verificou-se 12% de Zn na superfície, enquanto para o de Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>3</sub>, que alcançou até 1,1 V na presença de Cl<sup>-</sup>, esse número foi ainda menor, apenas 6% de Zn permaneceram na superfície após o tratamento oxidativo. A mesma tendência foi observada nos eletrodos de Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD. Esses resultados indicam que o processo de geração dos materiais derivados de óxidos resultou na lixiviação de parte do Zn da superfície à solução. O Zn tem um potencial padrão de redução de  $E^\circ (V) = -0,7618 V \text{ vs ENH}$  (HAYNES, 2012) que corresponde a -0,3606 V vs ERH em pH = 6,8 (pH da solução de trabalho). Assim, em potenciais mais positivos que -0,3606 V, o Zn tende a se oxidar ( $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$ ). Como o tratamento oxidativo dos eletrodos de CuZn foi realizado no intervalo de potencial entre -1,2 e 0,7, 0,9 ou 1,1 V vs ERH, provavelmente parte do Zn ligado à estrutura do Cu se despreendeu da superfície à solução sob a forma de Zn<sup>2+</sup>. Nesse sentido, quantidades mais e mais significativas de Zn podem ter lixiviado à solução com um potencial de oxidação cada vez maior (0,7 V, 0,9 V e, então, 1,1 V), resultando em concentrações de Zn progressivamente menores na superfície dos eletrodos OD.

**Tabela 3.** Composição atômica de Cu e Zn da superfície dos eletrodos de Cu, CuOD, Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub> e Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>OD, investigadas por DRX.

Amostra	Composição (EDX)	
	Cu (%)	Zn (%)
<b>Cu</b>	100	0
<b>CuOD<sub>1</sub></b>	100	0
<b>CuOD<sub>2</sub></b>	100	0
<b>CuOD<sub>3</sub></b>	100	0
<b>Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub></b>	88,2 ± 5,2	11,1 ± 2,4
<b>Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>1</sub></b>	91,4 ± 4,9	8,6 ± 2,0
<b>Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>2</sub></b>	93,1 ± 4,3	6,8 ± 2,0
<b>Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>3</sub></b>	97,4 ± 4,7	2,8 ± 1,5
<b>Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub></b>	73,2 ± 4,8	24,6 ± 2,1
<b>Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>1</sub></b>	79,1 ± 5,1	21,7 ± 2,9
<b>Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>2</sub></b>	86,4 ± 5,5	13,6 ± 2,7
<b>Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>3</sub></b>	95,9 ± 4,7	6,1 ± 1,6

### 5.1.2 Eletrorredução de CO<sub>2</sub>

Ensaio de cronoamperometria de eletrorredução de CO<sub>2</sub> sobre os eletrodos de Cu, CuOD<sub>1</sub>, CuOD<sub>2</sub>, CuOD<sub>3</sub>, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>1</sub>, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>2</sub>, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>3</sub>, Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>, Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>1</sub>, Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>2</sub> e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>3</sub> foram realizados em 4 potenciais distintos (-0,8 V, -0,9 V, -1,0 V e -1,1 V vs ERH) em uma solução de KHCO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os potenciais aplicados foram determinados por experimentos prévios e também baseados na literatura (KIM et al., 2017; KUHLE et al., 2012; LUM et al., 2017; MORALES-GUIO et al., 2018; MUNIR; VARZEGHANI; KAYA, 2018; ROBERTS; KUHLE; NILSSON, 2016; ZHUANG et al., 2018b), levando-se em consideração os melhores potenciais para a síntese de compostos C<sub>2+</sub>. Os produtos gasosos e líquidos de reação foram identificados e quantificados (detalhes encontram-se na parte experimental

deste trabalho) e os resultados são apresentados na Tabela 4. De maneira geral, a eficiência faradaica total foi de 85% a 104%. Embora, em alguns casos, os valores de eficiência faradaica possam indicar que nem todos os produtos de reação foram quantificados (quando a eficiência faradaica está abaixo de 100%) ou, ainda, possam apontar a ocorrência de eventuais erros associados ao método de análise ou às curvas analíticas (quando a eficiência faradaica está acima de 100%), eles são muito satisfatórios, uma vez que a investigação dos produtos da eletrorredução de CO<sub>2</sub> é extremamente complicada, sendo necessário o emprego de técnicas analíticas complementares para que se possa identificar e quantificar a maioria dos produtos que podem ser formados nessa reação. Por exemplo, em 2012, Kuhl e colaboradores (2012) publicaram um artigo, considerado uma referência em estudos envolvendo a eletrorredução de CO<sub>2</sub> em eletrodos de Cu, no qual a eficiência faradaica reportada não ultrapassou 80% em nenhum dos 9 potenciais investigados e, em alguns potenciais, ela não excedeu os 50%. Essa problemática se estende até hoje. Mesmo em pesquisas recentes, publicadas em revistas com um rigor científico bastante elevado, são encontrados estudos com valores de eficiência faradaica menores que 90%, como, por exemplo, no trabalho de Zhuang e colaboradores, reportado na Nature Catalysis em 2018 (ZHUANG et al., 2018a).

**Tabela 4.** Eficiência faradaica a produtos gasosos e líquidos referente à eletro-redução de CO<sub>2</sub> sobre eletrodos de Cu, CuOD, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD, Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>, e Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD em KHCO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em -0,8 V, -0,9 V, -1,0 V e -1,1 V vs ERH.

Amostra	Eficiência Faradaica (%)								
	Potencial (vs ERH)	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOOH	EtOH	PrOH	Total
Cu	-0,8	75,8	2,5	-	1,3	13,5	-	-	93,1
	-0,9	66,1	9,4	-	2,2	16,2	0,8	-	94,7
	-1,0	46,1	6,1	24,7	8,8	9,8	4,2	-	99,7
	-1,1	51,7	2,1	29,7	9,6	3,5	5,2	0,3	102,1
CuOD <sub>1</sub>	-0,8	57,6	10,1	-	0	18,1	-	-	85,8
	-0,9	45,4	10,7	-	7,2	19,8	1,2	-	84,3
	-1,0	27,4	6,1	25,6	14,1	14,2	5,4	1,5	94,3
	-1,1	25,9	1,9	39,4	19,2	5,8	7,3	1,1	100,6
CuOD <sub>2</sub>	-0,8	49,3	13,6	-	6,1	16,6	1,2	-	86,8

	-0,9	45,4	7,8	-	15,1	14,3	6,2	2,1	90,9
	-1,0	22,7	3,3	15,1	30,7	10,0	11,6	2,9	96,3
	-1,1	22,3	2,6	23,9	32,7	4,7	13,2	2,3	101,7
CuOD <sub>3</sub>	-0,8	50,8	8,7	-	7,5	15,3	-	1,8	84,1
	-0,9	48,9	5,4	-	14,5	7,5	5,8	2,8	84,9
	-1,0	56,2	1,6	3,0	19,7	8,1	8,6	1,7	98,9
	-1,1	57,7	1,1	5,0	24,9	2,8	8,6	1,7	101,8
Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub>	-0,8	75,2	7,0	-	-	5,2	-	-	87,4
	-0,9	67,4	8,8	-	-	12,1	-	-	88,3
	-1,0	55,8	6,9	14,1	5,0	12,9	-	-	94,7
	-1,1	34,1	4,4	42,3	11,4	7,9	3,4	-	103,5
Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD <sub>1</sub>	-0,8	71,1	2,6	-	1,3	13,7	-	-	88,7
	-0,9	64,4	3,9	1,5	4,4	12,8	-	-	87,0
	-1,0	55,9	1,5	13,9	10,9	9,2	3,3	1,4	96,1
	-1,1	46,5	1,4	23,1	16,9	5,8	8,3	1,3	103,3
Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD <sub>2</sub>	-0,8	59,2	8,2	0	6,4	12,8	1,5	0,5	88,6
	-0,9	52,2	7,5	0	11,5	11,7	4,5	2,2	89,6
	-1,0	39,9	2,7	14,8	25,1	5,7	11,1	1,4	100,7
	-1,1	28,5	0,8	17,4	33,6	3,1	20,2	2,1	105,7
Cu <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub> OD <sub>3</sub>	-0,8	57,2	5,1	-	7,0	16,0	-	-	88,3
	-0,9	47,8	5,9	-	15,8	11,7	3,6	2,5	87,3
	-1,0	51,1	1,6	1,5	30,4	3,1	13,0	1,6	102,3
	-1,1	65,1	1,0	1,5	22,2	1,9	9,3	0,8	101,8
Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub>	-0,8	83,6	4,5	-	-	4,8	-	-	92,9
	-0,9	71,5	10,4	-	-	5,1	-	-	87,0
	-1,0	62,5	19,7	-	3,0	5,7	2,2	-	93,1
	-1,1	82,0	1,4	8,7	3,9	3,9	2,8	0,4	103,1
Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> OD <sub>1</sub>	-0,8	67,2	5,4	-	5,4	9,8	-	-	87,8
	-0,9	58,3	6,1	1,3	7,7	12,5	-	-	85,9

	-1,0	52,0	3,9	13,0	9,5	11,3	3,2	0,4	93,3
	-1,1	42,5	0,9	20,7	25,2	3,1	9,4	1,4	103,2
Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> OD <sub>2</sub>	-0,8	59,2	8,1	-	9,5	10,7	1,1	-	88,6
	-0,9	54,1	5,8	0	16,3	9,9	5,2	3,1	94,4
	-1,0	49,3	3,5	3,3	23,1	5,0	11,4	1,8	97,4
	-1,1	22,9	1,3	18,2	41,1	2,5	16,1	2,2	104,3
Cu <sub>75</sub> Zn <sub>25</sub> OD <sub>3</sub>	-0,8	56,5	7,3	-	9,8	10,4	3,4	0,8	88,2
	-0,9	50,9	6,5	-	16,4	8,5	4,3	1,7	88,3
	-1,0	52,6	1,9	1,5	21,9	5,7	10,3	2,1	96,0
	-1,1	46,7	0,8	5,5	30,4	1,9	12,0	2,1	99,4

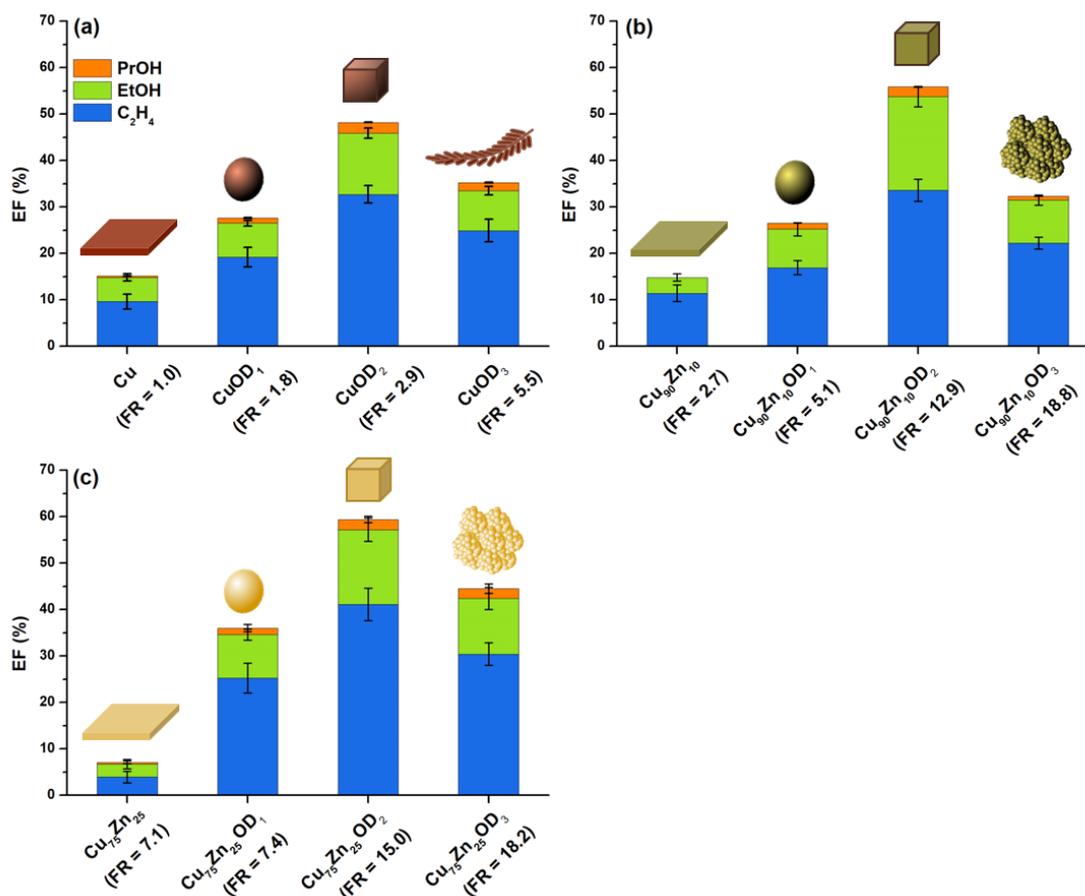
Como uma tendência geral, salvo algumas exceções, a eficiência faradaica ao H<sub>2</sub> e ao CO diminuiu com o aumento do sobrepotencial de redução. Por exemplo, para o eletrodo de CuOD<sub>2</sub>, a eficiência faradaica ao H<sub>2</sub> reduziu-se de 49,3% em -0,8 V para 22,3% em -1,1 V. O mesmo comportamento foi evidenciado para o CO, cuja eficiência faradaica diminuiu de 13,6% para 2,6%. Por outro lado, analisando-se os produtos C<sub>2+</sub>, verifica-se que o aumento do sobrepotencial ampliou a eficiência faradaica à produção desses compostos, principalmente C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e etanol. A tendência observada para o CO é consistente com o fato de que essa espécie é um intermediário da síntese de compostos com dois ou mais átomos de carbono (vide mecanismo reacional apresentado na Figura 5), como já foi discutido na revisão bibliográfica desta tese. Assim, em potenciais em que a formação de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e etanol é favorecida, é razoável que uma maior quantidade de CO, formado *in situ*, seja consumida antes que o CO se desorva como produto, resultando em uma diminuição da eficiência faradaica a CO. O mesmo acontece para a síntese de H<sub>2</sub>. Quando se tem uma produção mais significativa de compostos C<sub>2+</sub>, o H<sup>+</sup>, formado *in situ*, se liga ao átomo de carbono e ao átomo de oxigênio para formar ligações C-H e C-OH, em paralelo à reação de evolução de hidrogênio, ocasionando a diminuição da eficiência faradaica a H<sub>2</sub>. Além disso, há uma outra possível explicação a essa redução. É possível que o pH próximo à superfície seja diferente daquele do seio da solução, o que poderia gerar uma inibição da reação de evolução de hidrogênio. Nas condições de trabalho empregadas no presente estudo, o pH do seio da solução foi de 6,8. Segundo as reações de redução que ocorreram nos materiais investigados, houve um consumo de H<sup>+</sup>, tornando

o pH da região próxima ao eletrodo mais alcalino em relação ao pH do seio da solução. Em condições de pH alcalino a reação de evolução de hidrogênio é menos favorecida que em condições de pH ácido (NITOPÍ et al., 2019). De qualquer forma, para a maioria dos eletrodos, com exceção do  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}_3$ , o sobrepotencial mais adequado à síntese de compostos  $\text{C}_{2+}$  (etanol, propanol e  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) a partir da eletrorredução de  $\text{CO}_2$  em  $\text{KHCO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi o de  $-1,1 \text{ V}$ , visto pelas maiores eficiências faradaicas em comparação com as referentes aos demais sobrepotenciais investigados. Como nesta tese estamos interessados na síntese de compostos  $\text{C}_{2+}$ , a partir de agora focaremos nossas discussões nos resultados obtidos a  $-1,1 \text{ V}$ .

A Figura 30 mostra um gráfico de barras da eficiência faradaica (EF) aos produtos  $\text{C}_{2+}$  em função do eletrodo estudado, mais especificamente a Fig.30a refere-se aos resultados dos eletrodos de Cu e CuOD, a Fig.30b aos dos eletrodos de  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}$  e  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}\text{OD}$  e a Fig.30c àqueles dos eletrodos de  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}$  e  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}\text{OD}$ . Os valores do fator de rugosidade (FR) foram adicionados abaixo da denominação de cada eletrodo para facilitar a discussão, já que o aumento do FR é considerado um dos fatores importantes para a melhoria do desempenho catalítico da redução do  $\text{CO}_2$  (BIRDJA et al., 2019; PANDER et al., 2018; WANG et al., 2019a). Como já foi discutido na revisão bibliográfica deste trabalho, o aumento da rugosidade superficial está associado a um aumento da área ativa disponível à interação com espécies reagentes e, ainda, a um aumento da densidade de defeitos estruturais, como contornos de grãos, quinas e degraus, que contam com átomos menos coordenados a átomos vizinhos (em relação aos átomos de uma superfície lisa ou um terraço) e, por isso, apresentam energia superficial mais elevada (WANG et al., 2019b). Assim, os defeitos estruturais podem ser sítios com alta atividade à redução de  $\text{CO}_2$ .

Analisando-se a Figura 30, nota-se que a eficiência faradaica à produção de compostos  $\text{C}_{2+}$  manteve-se praticamente constante em torno de 15% nos eletrodos de Cu e  $\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10}$  (com maior produção de etanol em relação a eteno no eletrodo de Cu) e diminuiu para cerca de 7,5% no eletrodo de  $\text{Cu}_{75}\text{Zn}_{25}$ . Esse resultado mostra que o teor de zinco na liga influencia a eficiência faradaica à produção de compostos  $\text{C}_{2+}$  e, também, o caminho da reação (etanol vs. eteno). Vale a pena destacar que não houve formação significativa de propanol nos catalisadores de Cu e CuZn.

**Figura 30.** Eficiência faradaica à formação de produtos  $C_{2+}$  referente à eletro-redução de  $CO_2$  sobre os eletrodos de (a) Cu e CuOD, (b)  $Cu_{90}Zn_{10}$  e  $Cu_{90}Zn_{10}OD$  e (c)  $Cu_{75}Zn_{25}$  e  $Cu_{75}Zn_{25}OD$  em uma solução de  $KHCO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $-1,1 \text{ V}$ . Os valores de FR foram adicionados abaixo da denominação do catalisador para facilitar a comparação.



Agora, incluindo na análise os desempenhos dos eletrodos derivados de óxidos, nota-se que a eficiência faradaica à produção de compostos  $C_{2+}$  aumentou nos catalisadores de CuOD e CuZnOD em comparação com os respectivos catalisadores de Cu e CuZn, passando por um máximo nos eletrodos OD<sub>2</sub>, que correspondem aos materiais que foram sintetizados empregando-se um potencial de oxidação de até 0,9 V. Ressalta-se que, diferentemente dos eletrodos de Cu e CuZn, os materiais OD levaram à uma maior produção de propanol. Quando analisamos a eficiência faradaica a cada um dos produtos  $C_{2+}$ , uma tendência similar àquela geral é observada. A formação de  $C_2H_4$ , etanol e propanol foi intensificada nos eletrodos OD<sub>2</sub>. Essas tendências de eficiência faradaica à produção de compostos  $C_{2+}$  não concordam com a de aumento do fator de rugosidade dos materiais, visto que, ainda que os eletrodos OD<sub>3</sub> tenham apresentado um FR maior que os eletrodos OD<sub>2</sub>, eles foram relativamente menos eficientes à formação de  $C_{2+}$ . Esses

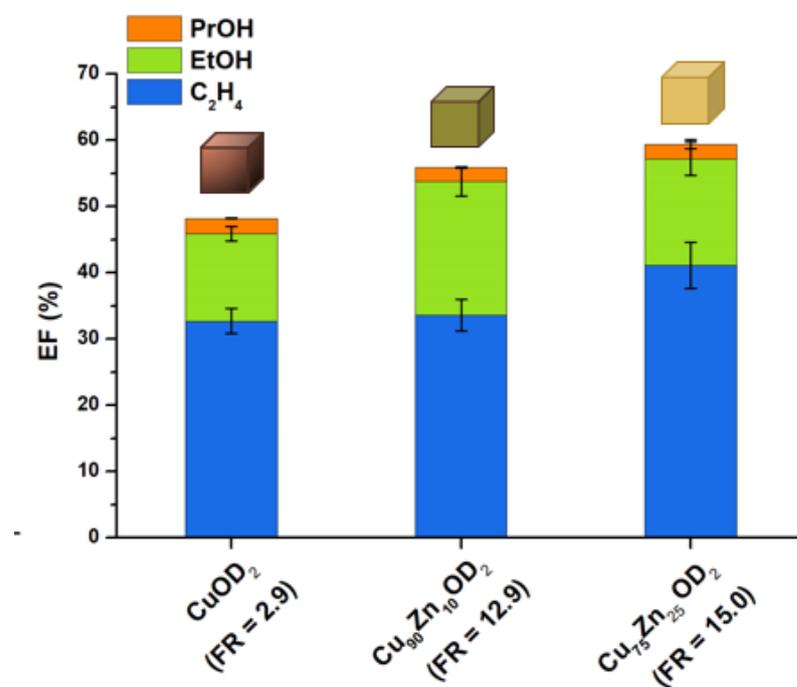
resultados indicam que outro fator, além da rugosidade superficial, pode estar influenciando o desempenho dos catalisadores nesta reação.

De acordo com os estudos de microscopia eletrônica de varredura (Figura 28), os eletrodos OD<sub>2</sub> apresentaram superfície composta por nanocubos regulares com aresta de aproximadamente 50 nm. A morfologia dos eletrodos OD<sub>2</sub> foi distinta em relação às dos materiais OD<sub>1</sub> e OD<sub>3</sub>, que foram caracterizados pela presença de nanopartículas arredondadas, homoganeamente distribuídas na superfície dos eletrodos OD<sub>1</sub> (Figura 27) e aglomeradas na superfície dos eletrodos OD<sub>3</sub> (Figura 29). Estes resultados mostram de maneira sistemática que, além do fator de rugosidade, a geometria das partículas que compõem a superfície dos materiais tem um impacto na performance deles à produção de compostos C<sub>2+</sub>, sendo as nanopartículas cúbicas até duas vezes mais eficientes (ou seja, elas proporcionam um aumento de até 100% na eficiência faradaica) na síntese desses produtos em relação às nanopartículas com forma arredondada. Esse comportamento pode ser relacionado com os diferentes arranjos atômicos superficiais dos monocristais. Geometrias cúbicas expõem preferencialmente facetas (100) em sua superfície (ROBERTS; KUHL; NILSSON, 2015), enquanto as esferas são cristais polifacetados (BI et al., 2019). De acordo com estudos envolvendo superfícies monocristalinas (CHRISTOPHE; DONEUX; BUSS-HERMAN, 2012; HORI et al., 1995, 2003; TAKAHASHI et al., 2002), as facetas (100) resultam em melhores desempenhos catalíticos na síntese de etanol e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a partir da eletrorredução de CO<sub>2</sub> que as facetas (111) e (110). Portanto, é razoável que os eletrodos OD<sub>2</sub> sejam mais seletivos à formação de compostos C<sub>2</sub> em relação aos eletrodos OD<sub>1</sub> e OD<sub>3</sub>.

A Figura 31 mostra a eficiência faradaica à produção de compostos C<sub>2+</sub> em função apenas dos eletrodos OD<sub>2</sub>. É possível notar que a EF aumentou de cerca de 50% para 60%, o que representa um acréscimo de 20%, quando o fator de rugosidade passou de 2,9 a 15. Isso pode indicar que dentre os materiais compostos por nanopartículas cúbicas, o aumento da rugosidade superficial pode ter favorecido a síntese de produtos C<sub>2+</sub>. Além do fator de rugosidade, a composição de Zn na superfície dos eletrodos, determinada por investigações de EDX (Tabela 3), também pode ter contribuído para o desempenho desses materiais. O teor de zinco na superfície dos materiais variou de 0% no CuOD<sub>2</sub>, passando por 7% no Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>OD<sub>2</sub> até 12% no Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>OD<sub>2</sub>. Assim, um aumento de 0% a 12% do teor de zinco no material pode ter intensificado a produção de compostos C<sub>2+</sub>. Esse comportamento parece divergente daquele observado com o eletrodo de Cu e as ligas de

CuZn não-tratados eletroquimicamente. O aumento do teor de Zn de 10% na liga Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub> para 25% na liga Cu<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> desfavoreceu a formação de compostos C<sub>2+</sub>. Entretanto, deve-se ter cuidado ao comparar os resultados dos eletrodos de CuZn com os de CuZnOD já que não dispomos de informações a respeito de como o zinco se encontra na superfície do material após o tratamento oxidativo. É evidente que, ao longo do processo de geração dos materiais derivados de óxidos, o zinco lixiviou à solução, mas não há evidência experimental de que o zinco remanescente na superfície se manteve na estrutura do cobre. É possível que ele tenha se separado do cobre, havendo, neste caso, sítios de cobre e de zinco disponíveis à reação. O Zn é um material eficiente para redução de CO<sub>2</sub> a CO (REN; ANG; YEO, 2016). Visto que o CO é considerado um intermediário chave à formação de compostos C<sub>2+</sub> sobre Cu, a presença de sítios de Zn em materiais de Cu pode aumentar a produção de compostos C<sub>2+</sub>. Esta interpretação está de acordo com trabalhos reportados anteriormente na literatura (FENG et al., 2018; REN; ANG; YEO, 2016).

**Figura 31.** Eficiência faradaica a produtos C<sub>2+</sub> relativa à eletro-oxidação de CO<sub>2</sub> sobre eletrodos OD<sub>2</sub> em KHCO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> a -1,1 V vs. ERH. Os valores de FR foram adicionados abaixo da denominação do catalisador para facilitar a comparação



Os resultados mostrados nas Figuras 30 e 31 apontam que, nas condições investigadas neste trabalho, a geometria das partículas que compõem a superfície do catalisador tem um efeito mais significativo que o do fator de rugosidade e da composição química da superfície no desempenho catalítico de materiais derivados de óxidos à produção de compostos  $C_{2+}$ . Em função da faixa restrita de teores de zinco investigada anteriormente neste trabalho, uma estratégia que pode ser interessante compreende a continuidade dos estudos da influência da concentração de Zn sobre cubos de Cu na síntese de compostos  $C_{2+}$  ampliando a faixa de teores de zinco. A possibilidade de realização destas investigações em trabalhos futuro deve ser avaliada.

Embora não seja novo na literatura que o desempenho catalítico de materiais à base de cobre na síntese de compostos  $C_{2+}$  a partir da eletrorredução de  $CO_2$  pode depender da composição química, da rugosidade e da geometria das partículas da superfície dos eletrodos, estudos sistemáticos como o que foi desenvolvido no presente trabalho, em que essas características foram variadas ao mesmo tempo, permitem avaliar a importância de uma característica em relação a outra para formação de ligações C-C. Esse estudo contribui para o progresso do entendimento do impacto das características de catalisadores no desempenho deles à formação de produtos específicos e é, particularmente, significativa ao desenvolvimento de novos catalisadores mais seletivos à produção de compostos  $C_{2+}$  a partir da eletrorredução de  $CO_2$ . Outros aspectos desse sistema, como o papel da água na reação, também serão explorados aqui.

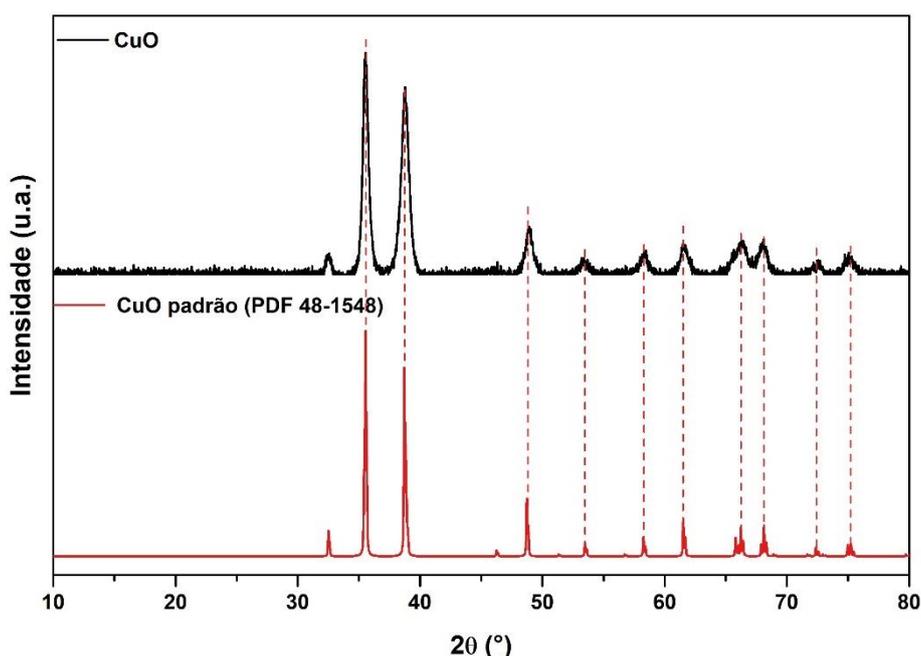
Com inspiração em estudos eletrocatalíticos, em que empregando apenas Cu como catalisador sólido em meio aquoso podem ser gerados compostos oxigenados com dois ou mais átomos de carbono, como é o caso do etanol, foram desenvolvidos no presente trabalho investigações em catálise heterogênea em fase gasosa visando a hidrogenação de  $CO_2$  sobre cobre, usando vapor d'água em lugar de  $H_2$ . Nesses estudos, a força motriz é o calor, ao invés do potencial elétrico (eletrocatalise). Os resultados das investigações de hidrogenação catalítica em fase gasosa envolvendo água encontram-se na seção 5.2, apresentada a seguir.

## 5.2. Hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> com água

### 5.2.1. Aplicação de Cu como catalisador

Nossos estudos de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água se iniciaram pela síntese de CuO pelo método de precipitação. A Figura 32 exibe o difratograma de raios X do catalisador de CuO. É possível observar picos em  $2\theta = 35,5^\circ, 38,7^\circ, 48,7^\circ, 53,5^\circ, 58,3^\circ, 61,5^\circ, 66,2^\circ, 69,0^\circ, 72,4^\circ, 75,0^\circ$ , que correspondem, respectivamente, à difração dos planos cristalinos (-111), (111), (202), (020), (202), (113), (022), (220), (311) e (222) do CuO, de acordo com o difratograma de raios X de uma amostra padrão de CuO (PDF 48-1548). Esse resultado mostra que o método utilizado para a síntese foi eficaz para a obtenção de partículas cristalinas de CuO.

**Figura 32.** Difratogramas de raios X do catalisador de CuO sintetizado por co-precipitação (curva em preto) e de uma amostra padrão de CuO (curva em vermelho).



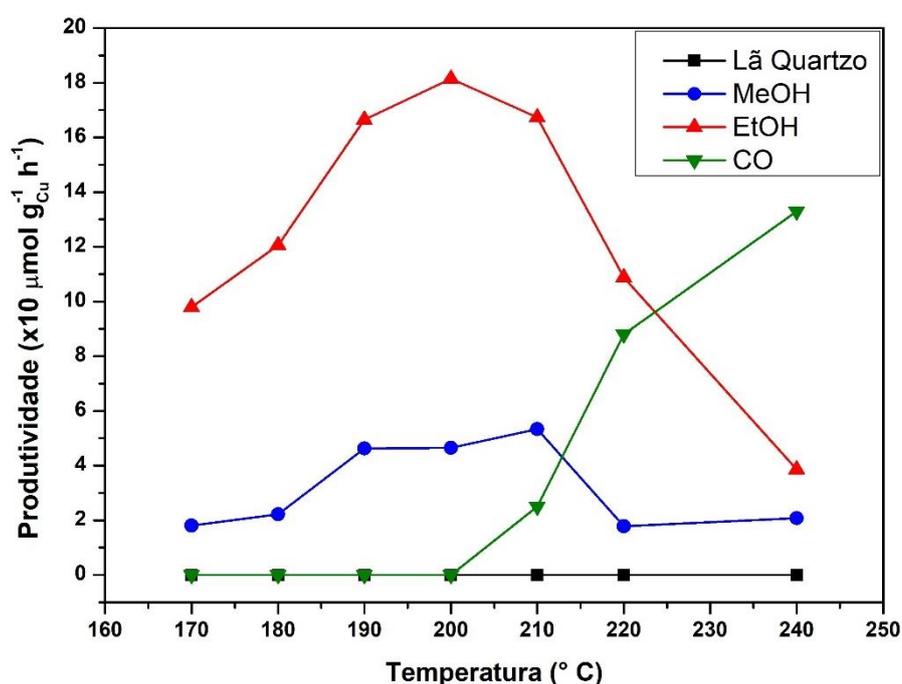
Anteriormente aos ensaios de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água, o Cu foi aplicado na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1, vol./vol.) à pressão atmosférica e à pressão de 30 bar (figura disposta no Anexo - Figura A1) a fim de verificar a distribuição de produtos nessas condições reacionais. Ressalta-se que previamente aos ensaios, o CuO foi reduzido *in situ* a Cu metálico com um fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a 300 °C por 1 h. Apenas compostos C<sub>1</sub> foram detectados como produtos da reação e concordam com

resultados apresentados na literatura (FISHER; WOO; BELL, 1997; SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014; WANG et al., 2011b).

O catalisador CuO foi aplicado à hidrogenação de CO<sub>2</sub>, tendo água como fonte de hidrogênio (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1, vol./vol.), e os resultados de produtividade aos principais produtos são mostrados na Figura 33. O resultado do teste de reação de CO<sub>2</sub> com vapor de água sobre lã de quartzo foi adicionado à figura para comparação. Este teste foi realizado porque este material é utilizado para manter o catalisador na posição desejada, no interior do reator. Ressalta-se que nenhum produto foi identificado quando a reação foi processada no intervalo de temperaturas avaliado (170 °C a 240 °C). Ressalta-se também que previamente aos ensaios catalíticos, CuO foi reduzido *in situ* a Cu metálico com um fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> à 300 °C por 1 h. Nestes ensaios tendo Cu como catalisador, pôde-se observar a formação de metanol, etanol e CO. Um típico cromatograma obtido das análises dos produtos líquidos da reação bem como os obtidos com injeção de padrões de metanol e etanol são mostrados no anexo (Figura A2). Metano em baixa concentração também foi identificado, porém apenas à temperatura de 240 °C e, portanto, não está apresentado na Figura 33. Até a data em que este texto foi confeccionado, não foram encontrados na literatura trabalhos que reportam a possibilidade de se formar etanol, ou seja, um produto com C-C, aplicando-se apenas Cu como catalisador na hidrogenação de CO<sub>2</sub> em fase gasosa. Além disso, vale a pena destacar que a formação de etanol ocorreu à pressão atmosférica e utilizando apenas água como fonte de hidrogênio. Esse resultado representa um avanço significativo no que diz respeito à reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para a síntese de álcoois. Como já apresentado no estado da arte desta tese, aplicando-se catalisadores à base de Cu e utilizando H<sub>2</sub> como fonte de H atômico, apenas metanol como produto líquido é reportado, sendo este favorecido a pressões elevadas (> 50 bar). Para a síntese de álcoois maiores, torna-se necessário utilizar Fe ou Co como fase ativa dos catalisadores a fim de favorecer que as ligações C-C sejam formadas. A possibilidade de se formar produtos C<sub>2</sub> à pressão atmosférica, utilizando apenas água como fonte de hidrogênio, pode gerar impactos significativos desde os estudos fundamentais, que concernem a hidrogenação do CO<sub>2</sub>, até aplicações industriais se formos capazes de encontrar condições reacionais que favoreçam a uma maior produtividade aos produtos desejados. Nosso papel, como catalíticos, é encontrar catalisadores que possam ser mais ativos e seletivos. Muitas questões surgem quando nos deparamos com estes resultados e, talvez, uma das questões mais intrigantes

seja entender porque, na presença de  $\text{CO}_2$  e vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ , o etanol é formado em uma quantidade maior que o metanol, enquanto que na presença de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  o etanol não é observado. Uma análise mais detalhada sobre o papel da água na reação será abordada na seção 5.2.3.

**Figura 33.** Produtividade a metanol (curva em azul), etanol (curva em vermelho) e CO (curva em verde) entre 170 °C e 240 °C aplicando Cu como catalisador e produtividade a todos os compostos somados aplicando lã de quartzo como catalisador (curva em preto). Condições de reação:  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  (vol./vol.),  $m_{\text{cat}} = 500$  mg e pressão atmosférica.

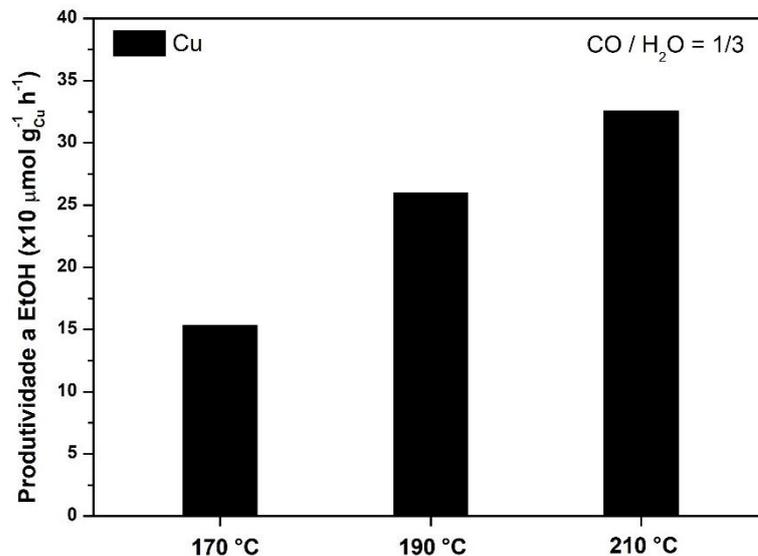


Pode-se ainda observar na Figura 33 que a produtividade a metanol e etanol crescem quando a temperatura é aumentada de 170 °C para 190 °C, alcançando um platô entre 190 e 210 °C e passam a decrescer em temperaturas acima de 210 °C. É interessante notar que paralelamente ao decaimento da produtividade aos álcoois, há um crescimento na produtividade ao CO. É importante lembrar as rotas reacionais em que o CO é considerado um dos intermediários chave: (i) na síntese de etanol a partir da hidrogenação do  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$ , como apresentado na Figura 15 e 16 da seção 2.2.2 desta tese; (ii) na síntese de metanol pela rota RWGS seguida pela hidrogenação do CO, como apresentado na Figura 11 da seção 2.2.1; e (iii) em um sistema eletroquímico (em fase aquosa), ele também é considerado um intermediário chave para a síntese de álcoois, como já apresentado na seção 2.1.2 e Figura 5. Portanto, a presença de CO no ambiente reacional

é imprescindível para a síntese destes compostos. Entretanto, obter CO como produto da reação não é interessante, uma vez que isso significa que o CO produzido *in situ* pela hidrogenação do CO<sub>2</sub> está se desorvendo como produto ao invés de permanecer adsorvido na superfície do catalisador e servir como reagente para a formação dos álcoois. O aumento da temperatura fornece uma maior quantidade de energia (em forma de calor) às moléculas adsorvidas no catalisador, enfraquecendo as ligações entre os adsorbatos e a superfície do metal e, conseqüentemente, favorecendo que elas se desorvam como produtos da reação. Desta forma, é razoável que o aumento da concentração de CO entre os produtos resulte em uma menor produtividade aos álcoois pelo fato de menos CO\* estar disponível para a síntese destes compostos. Por outro lado, o fornecimento de uma quantidade menor de energia, ou seja, a aplicação de baixas temperaturas (para este trabalho, temperaturas menores que 170 °C), também desfavorece a produção aos álcoois, uma vez que se torna necessário superar as energias de ativação para a conversão de CO<sub>2</sub> em CO. Neste trabalho, a faixa de temperaturas de 190 °C a 210 °C é a que mais favorece a formação de etanol.

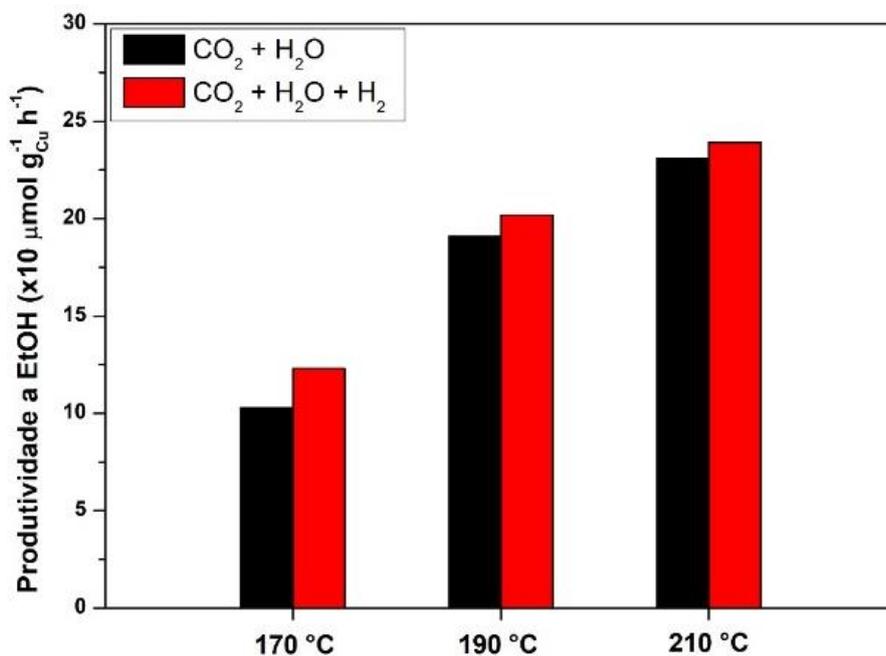
Estudos com objetivo de confirmar que o CO pode ser um intermediário chave na síntese de etanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> com água aplicando apenas Cu como catalisador, foram realizados e os resultados, em termos de produtividade a etanol nas temperaturas de 170, 190 e 210 °C, são apresentados na Figura 34. Pode-se observar que o etanol apresenta um comportamento similar àquele apresentado na Figura 33, onde o aumento da temperatura de 170 para 210 °C resulta em um aumento na produtividade. Pode-se observar também que a produtividade a etanol é superior na hidrogenação de CO que quando na hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Especificamente, foram encontrados valores de produtividade a etanol na hidrogenação de CO com vapor de água de cerca de 15, 27 e 32 x10<sup>-1</sup> μmol g<sub>Cu</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> nas temperaturas de 170, 190 e 210 °C, respectivamente, enquanto que na hidrogenação do CO<sub>2</sub> os valores foram de 10, 19 e 23 x10<sup>-1</sup> μmol g<sub>Cu</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> nas mesmas temperaturas e aplicando-se o mesmo catalisador. O aumento na produtividade a etanol na hidrogenação de CO reforça a consideração que este gás é um intermediário importante na síntese de etanol a partir do CO<sub>2</sub>, uma vez que que energias requeridas para superar as barreiras energéticas referentes à síntese do CO a partir do CO<sub>2</sub> não são necessárias na hidrogenação direta do CO e, portanto, uma maior produção de etanol é favorecida.

**Figura 34.** Produtividade a etanol na hidrogenação do CO com vapor de água para o Cu<sub>(20,7)</sub> nas temperaturas de 170, 190 e 210 °C. Condições de reação: CO/H<sub>2</sub>O = 1/3 (vol./vol.), m<sub>cat</sub> = 500 mg e pressão atmosférica.



Um dos primeiros questionamentos que pode ser levantado sobre a síntese de etanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> com água, considerando o sistema reacional e o procedimento experimental utilizados neste trabalho, é a possível influência de H<sub>2</sub> remanescente do processo de redução do CuO em Cu no ambiente reacional. Desta forma, com o objetivo de avaliar a influência do H<sub>2</sub> na síntese do etanol, a hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água contendo 10 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> no fluxo de reagentes foi realizada e o resultado encontrado é mostrado na Figura 35. Pode-se observar que a produtividade a etanol na presença de H<sub>2</sub> foi similar ao resultado encontrado na ausência de H<sub>2</sub>. Desta forma, pôde-se mostrar que o H<sub>2</sub> não parece ser um importante componente na síntese de etanol a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nas condições investigadas.

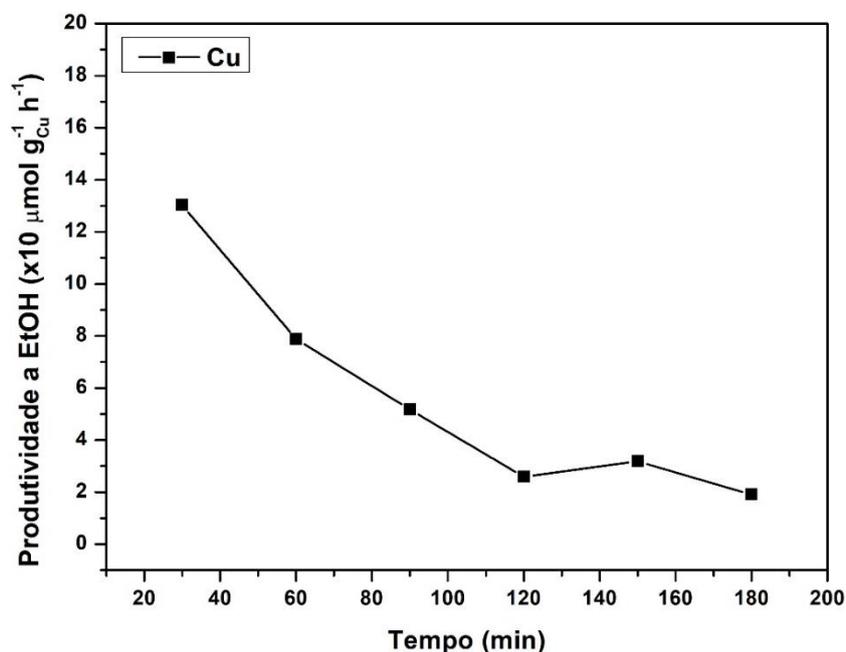
**Figura 35.** Produtividade a etanol para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água (barras em preto) e hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água e H<sub>2</sub> (barras em vermelho). Condições de reação: CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1 (vol./vol.) ou CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> = 3/3/1, m<sub>cat</sub> = 500 mg e pressão atmosférica.



Uma das características mais importantes em um catalisador é a sua estabilidade ao longo do tempo de reação. A estabilidade do Cu foi avaliada neste trabalho e o resultado é apresentado na Figura 36. A cada 30 minutos de reação, o líquido condensado (água não convertida + produtos líquidos formados) foi analisado via cromatografia em fase gasosa. Ressalta-se que os resultados apresentados representam a média da produtividade a cada 30 min de reação, não havendo mistura com a alíquota coletada na etapa anterior, pois assim temos a clareza de como está sendo a produtividade apenas nos últimos 30 minutos de reação antes de cada coleta. Pode-se observar que o Cu se desativa rapidamente com o tempo. Por exemplo, a produtividade a etanol cai de  $\sim 13 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$  nos primeiros 30 min para  $\sim 1 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$  após 2 h. O decaimento observado pode estar relacionado com a oxidação do Cu a CuO ao longo do tempo. Na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a CO na presença de vapor de água, há a formação de uma molécula de O<sub>2</sub> para cada CO formado ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ ). Quantidades pequenas de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> puderam ser identificadas pelo detector de condutividade térmica (TCD) do cromatógrafo. Entretanto, como o detector é muito sensível, além de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> também é detectado, o que sugere que pequenas quantidades de ar atmosférico estejam entrando na linha reacional e/ou durante as injeções do cromatógrafo. É extremamente complicado

evitar que pequenas quantidades de ar seja detectado no cromatógrafo, pois como o equipamento possui válvulas de injeção automáticas, torna-se impossível ter um sistema livre de ar atmosférico. A quantificação de  $H_2$  não foi realizada, pois se pequenas quantidades de  $H_2$  proveniente da redução do  $CuO$  a  $Cu$  ainda estivessem presentes no sistema reacional (reator + cromatógrafo), a quantificação deste produto poderia gerar conclusões equivocadas. Reforçando esta hipótese, quando o catalisador é imediatamente retirado do reator após a reação, é possível observar a olho nu regiões do catalisador com coloração preta, o que indica a presença de óxido de cobre. Essa coloração se torna mais intensa quando a reação é processada por mais tempo. Por outro lado, quando é imediatamente retirado do reator após a redução, o catalisador apresenta uma coloração homogênea avermelhada, característica de  $Cu$  metálico. Essas observações, ainda que visuais, indicam que a desativação do catalisador pode estar ocorrendo via oxidação do  $Cu$  pelo oxigênio.

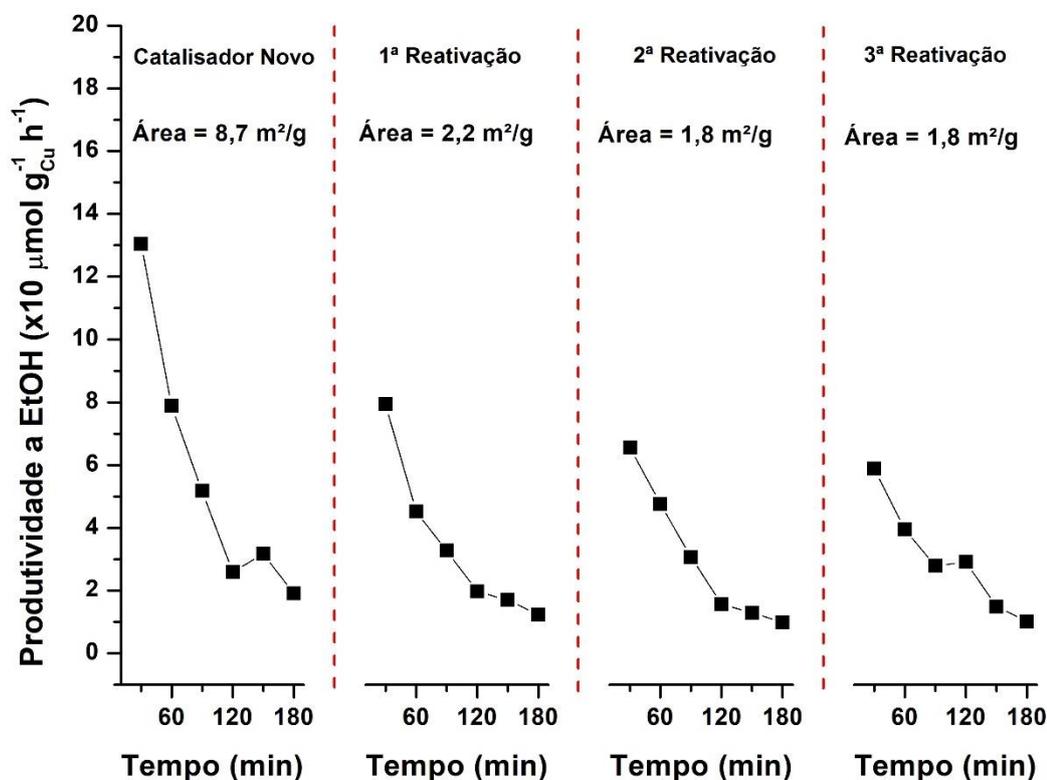
**Figura 36.** Produtividade a etanol na hidrogenação de  $CO_2$  em relação ao tempo aplicando  $Cu$  como catalisador. Condições de reação:  $T = 190\text{ }^\circ C$ ,  $CO_2/H_2O = 1/1$  (vol./vol.),  $m_{cat} = 500\text{ mg}$  e pressão atmosférica.



Uma vez que a desativação observada na Figura 36 pode estar relacionada à oxidação do  $Cu$ , testes de reativação do catalisador com  $H_2$  foram realizados e os resultados são apresentados na Figura 37. Após a reação, o catalisador foi reduzido novamente a  $300\text{ }^\circ C$  por 1 h e reutilizado na reação. O procedimento de reativação com

H<sub>2</sub> foi realizado por 3 vezes seguidas. Na Figura 37, a linha tracejada em vermelho significa que a reação foi interrompida e uma nova redução do catalisador foi realizada e, então, a reação foi novamente processada. Pode-se observar que a redução do catalisador permitiu que ele se reativasse parcialmente, uma vez que a produtividade a etanol foi melhorada em relação ao último ponto coletado antes da reativação. Esse resultado indica que parte da desativação observada no catalisador acontece de fato pela oxidação do Cu a Cu<sub>x</sub>O e, portanto, a reativação com H<sub>2</sub> permite que o catalisador volte a apresentar produtividade mais alta. Entretanto, comparando-se o resultado da amostra nova (não exposta à reativação com H<sub>2</sub>) com aquele obtido após a primeira reativação, observa-se que ainda que a produtividade a etanol melhore em relação ao último valor da etapa anterior, ela não retorna ao patamar de produtividade que seria esperado de uma amostra nova deste mesmo catalisador. Por exemplo, com uma amostra nova de catalisador, a produtividade a etanol nos primeiros 20 minutos de reação é de  $\sim 13 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ , enquanto para a amostra reativada com H<sub>2</sub> a produtividade nos primeiros 20 minutos foi de  $\sim 8 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Essa diminuição na produtividade a etanol nos primeiros minutos pode ser explicada pela perda de área metálica de Cu quando exposta ao ambiente reacional. A área superficial específica foi medida por fisissorção de N<sub>2</sub> após uma amostra nova de CuO ser reduzida a Cu. O valor encontrado para o CuO foi de 20,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e para o Cu (pós redução com hidrogênio) foi de 8,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Quando o mesmo procedimento foi realizado, porém analisando a alíquota após nova redução (pós reação + redução), a área encontrada foi de 2,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Esse resultado mostra que durante a reação, houve aglomeração de partículas de Cu, o que reduz sua atividade catalítica. Por outro lado, quando se compara a segunda reativação com a primeira, ou a terceira com a segunda, não se observa uma diferença significativa entre os valores de produtividade a etanol. Esses resultados novamente são explicados pela área do Cu exposta à reação. Como pode-se observar, não houve uma perda significativa de área da primeira reativação para a segunda e terceira reativação e, portanto, o comportamento catalítico observado é similar. Esses resultados mostram a importância de se encontrar um catalisador em que as partículas de Cu sejam resistentes à aglomeração durante a reação catalítica. Depositar as (nano)partículas de Cu em um suporte que tenha uma interação forte com o metal pode ser uma estratégia interessante a fim de evitar a aglomeração da fase ativa de Cu no catalisador.

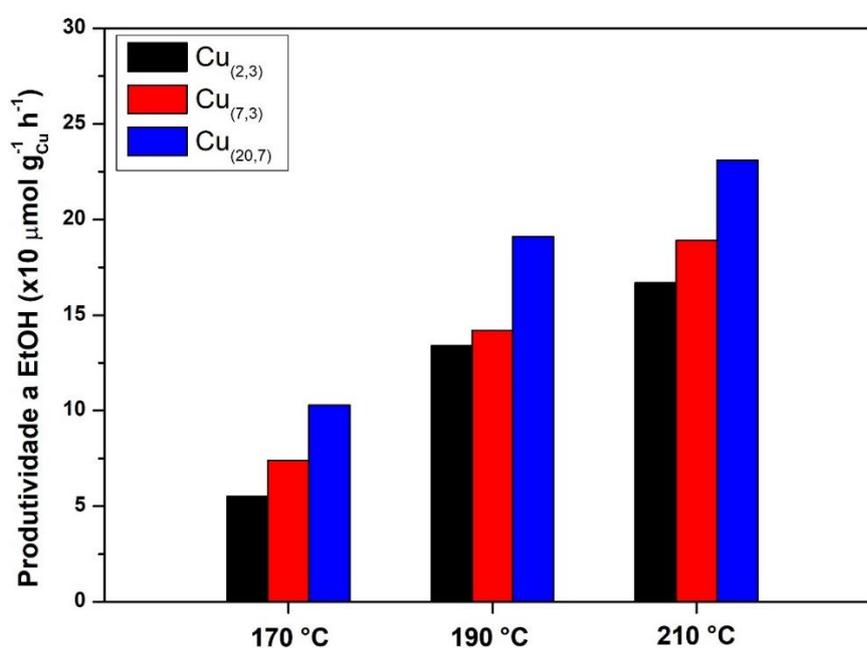
**Figura 37.** Produtividade a etanol em relação ao tempo aplicando Cu como catalisador. As linhas tracejadas em vermelho significam que o catalisador foi reutilizado após um novo ciclo de redução com H<sub>2</sub> à 300 °C. Condições de reação: T = 190 °C, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1 (vol./vol.), m<sub>cat</sub> = 500 mg e pressão atmosférica.



Visto que a área metálica de Cu exposta à reação mostrou ser um importante parâmetro para a melhoria da produtividade a etanol, foram preparados dois outros lotes de CuO com diferentes áreas a fim de averiguar a influência desta variável na produtividade a etanol. Esses materiais foram sintetizados via calcinação direta do nitrato de cobre (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) em mufla à 350 °C ou 500 °C. A obtenção de CuO a partir da calcinação direta do sal de cobre gera um catalisador de menor área quando comparado ao CuO obtido por precipitação, uma vez que a precipitação do sal de cobre em Cu(OH)<sub>2</sub> (que posteriormente é oxidado a CuO) permite que menores partículas sejam formadas e, conseqüentemente, uma maior área seja exposta. A escolha da temperatura de calcinação também interfere na área metálica, uma vez que maiores temperaturas favorecem maiores aglomerações do metal. Os materiais óxidos foram caracterizados por difratometria de raios X e redução a temperatura programada com H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>) (Figuras A3 e A4) e os perfis encontrados de difração de raios X e o termograma de redução são similares entre os três catalisadores, o que confirma a formação de CuO nos três processos. Ressalta-se

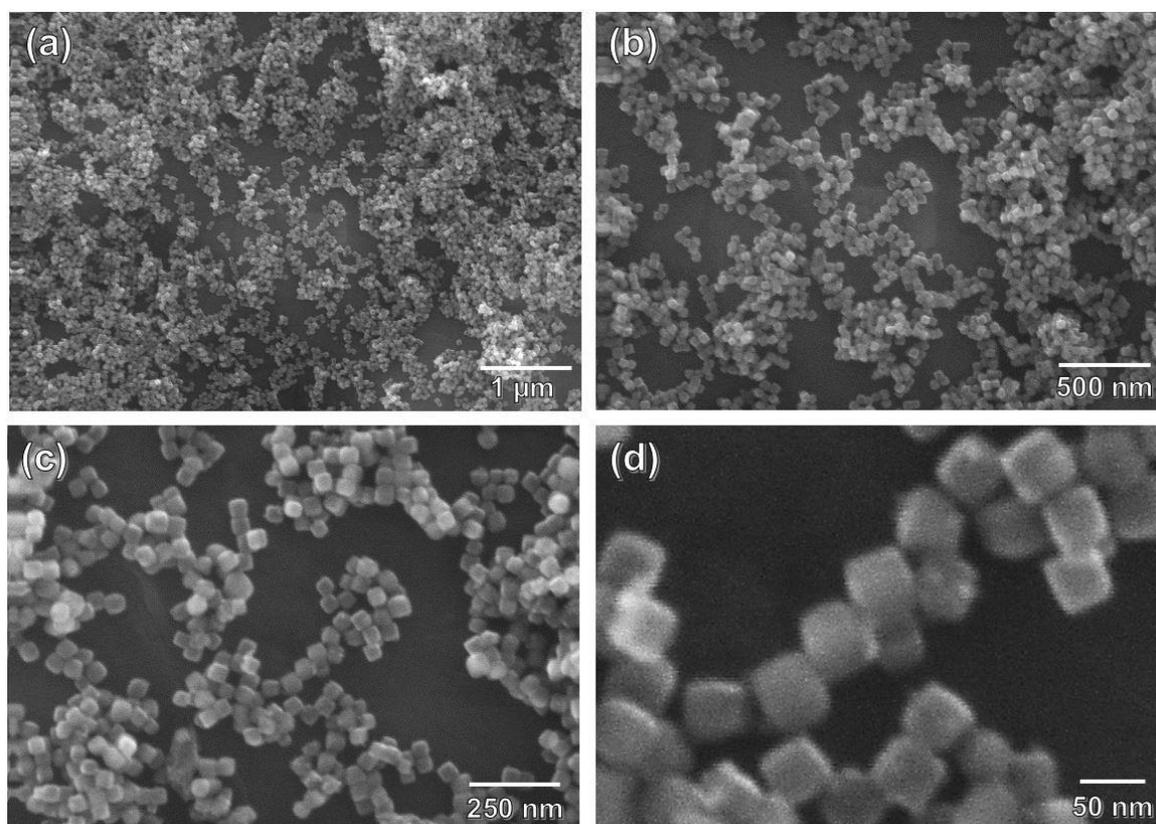
que o difratograma do CuO precipitado é o mesmo apresentado na Figura 32. Análises de fisissorção de N<sub>2</sub> foram realizadas para os três catalisadores e os valores obtidos foram de 20,7, 7,3 e 2,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, para os materiais sintetizados via precipitação, via calcinação do nitrato de cobre à 350 °C e à 500 °C, respectivamente. Os valores de área foram adicionados como subscritos aos nomes dos catalisadores para facilitar a comparação. Pode-se notar que tanto o método de síntese quanto a temperatura de calcinação podem modificar consideravelmente a área de CuO. Ensaio de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água foram realizados sobre essas 3 amostras nas temperaturas de 170, 190 e 210 °C e os resultados da produtividade a etanol são mostrados na Figura 38. Ressalta-se que os valores apresentados correspondem aos testes realizados com amostras novas de catalisadores. Pode-se observar que o aumento da área de Cu proporcionou uma maior produtividade a etanol em todas as temperaturas avaliadas. Esses resultados confirmam a importância da exposição da área metálica no desempenho catalítico.

**Figura 38.** Produtividade a etanol sobre Cu<sub>(2,3)</sub> (barras em preto), Cu<sub>(7,3)</sub> (barras em vermelho) e Cu<sub>(20,7)</sub> (barras em azul) à 170, 190 e 210 °C. Os subscritos correspondem às áreas de CuO obtidos por fisissorção de N<sub>2</sub>. Condições de reação: CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1, m<sub>cat</sub> = 500 mg e pressão atmosférica.



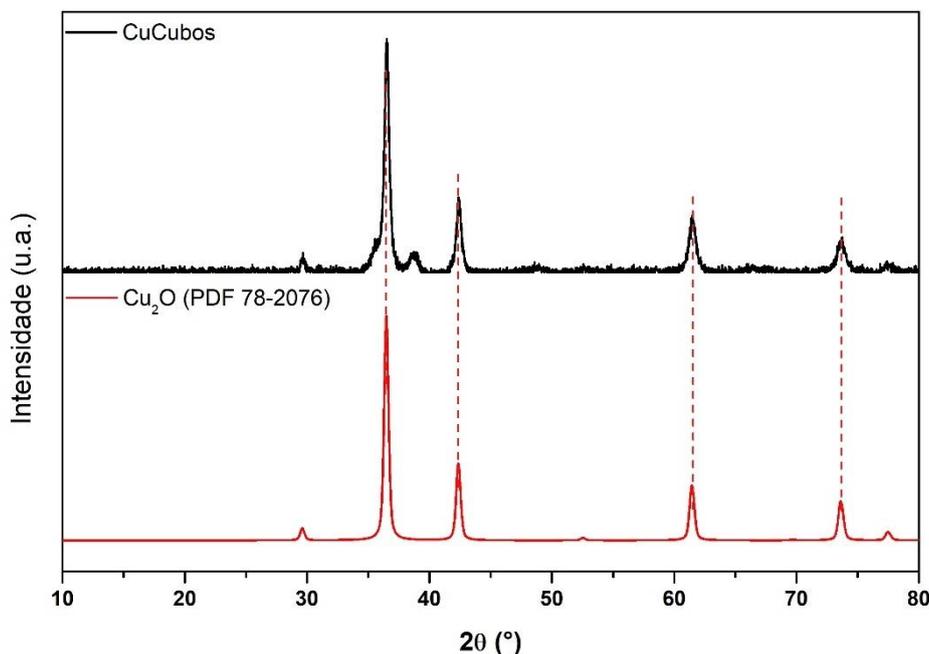
Além da área, efeitos geométricos também podem ter uma influência importante no desempenho catalítico. Foi mostrado nos ensaios eletroquímicos que dentre as variáveis analisadas (composição química de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y$ , área superficial - avaliada como fator de rugosidade, e geometria da partícula), a produção de compostos  $\text{C}_{2+}$  foi mais fortemente influenciada pela geometria da partícula do que pela rugosidade superficial e composição química. Em particular, os nanocubos de Cu e  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y$  apresentaram os melhores desempenhos catalíticos dentre as geometrias analisadas (nanoesferas não regulares, nanocubos e nanocouve-flores). Não só em um ambiente eletroquímico os efeitos da geometria são importantes. Nosso grupo e diversos outros trabalhos da literatura já mostraram que diferentes geometrias podem levar a diferentes comportamentos catalíticos (CAMARGO et al., 2015; CHEN et al., 2009; DA SILVA et al., 2017; RODRIGUES et al., 2016). Inspirados, então, nos resultados referentes aos testes eletroquímicos apresentados nessa tese e nos diversos resultados da literatura, nanocubos de cobre foram sintetizados segundo o procedimento descrito por Chang *et al.* (2013) e detalhado na seção 4.2.2. A Figura 38 apresenta imagens de MEV que mostram que nanocubos regulares e com tamanhos de arestas em torno de 50 nm foram produzidos.

**Figura 39.** Imagens de MEV dos nanocubos de Cu em diferentes magnificações.



Para que nanocubos de Cu sejam formados, necessita-se que ocorra a formação do Cu<sub>2</sub>O pela redução parcial (quando se parte de um CuO ou Cu(OH)<sub>2</sub>) ou oxidação parcial (quando se parte do Cu metálico) do cobre. Especificamente, no procedimento adotado, Cu(OH)<sub>2</sub> é formado pela precipitação do sal de Cu por NaOH e, então, é parcialmente reduzido à Cu<sub>2</sub>O pelo ácido ascórbico. A análise de DRX foi realizada sobre os nanocubos sintetizados e o resultado é apresentado na Figura 40. É possível observar picos em  $2\theta = 36,5^\circ, 42,5^\circ, 61,5^\circ$  e  $73,6^\circ$ , que correspondem, respectivamente, à difração dos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) da fase cúbica de Cu<sub>2</sub>O, de acordo com o difratograma de raios X de uma amostra padrão de Cu<sub>2</sub>O (PDF 78-2076). Esse resultado confirma que são nanocubos de Cu<sub>2</sub>O. O perfil de difração encontrado também está de acordo com os apresentados por outros autores que também sintetizaram nanocubos de Cu<sub>2</sub>O (CHEN et al., 2015; PARK et al., 2009; XIONG et al., 2015). Nanocubos são conhecidos como estruturas que expõem preferencialmente planos cristalinos (100), porém quando se observa o difratograma da Figura 39, é evidente que o pico (111) é mais intenso que o pico (200), o que pode nos levar a acreditar que os nanocubos apresentam uma exposição preferencial ao plano cristalino (111). Entretanto, a difração de raios X é uma análise *bulk* e, portanto, não só os planos cristalinos superficiais (aqueles que são expostos à reação) são analisados, mas também os planos cristalinos referentes aos cristais internos da partícula, o que torna a técnica de DRX inadequada para análise de exposição preferencial de facetas específicas da partícula. Como mostrado por Chang *et al.* (2013), que propuseram o método de síntese de nanocubos aplicado neste trabalho, e também por outros autores (CAO et al., 2014; CHANG et al., 2013; PARK et al., 2009; TEO; CHANG; ZENG, 2006; YAO et al., 2010), ao realizar uma análise de superfície dos nanocubos de cobre por difração de elétrons de área selecionada acoplado ao microscópio de transmissão (do inglês, *selected area electron diffraction- SAED*), é possível observar que o nanocubo de cobre é um monocristal composto por facetas {001}. Embora essa análise não tenha sido realizada neste trabalho, as imagens obtidas aqui reproduzem perfeitamente aquelas apresentados por Chang *et al.* (2013) e, portanto, é razoável que a exposição preferencial das facetas {001} seja válida também para a situação deste trabalho.

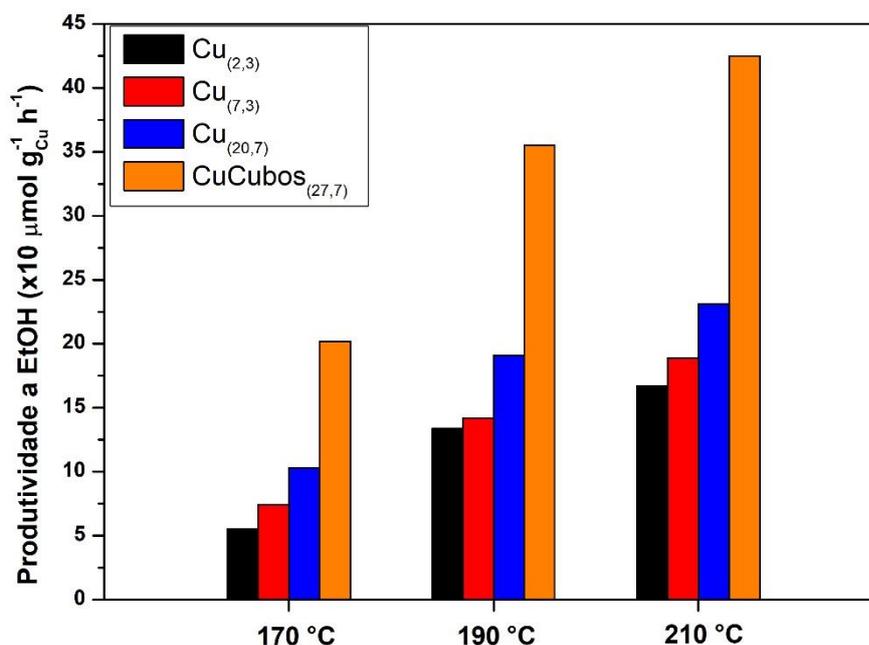
**Figura 40.** Difratogramas de raios X dos nanocubos de cobre (curva em preto) e de uma amostra padrão de Cu<sub>2</sub>O (curva em vermelho).



Ensaio de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água sobre os nanocubos de Cu foram realizados segundo o mesmo procedimento adotado anteriormente e os resultados de produtividade a etanol nas temperaturas de 170, 190 e 210 °C são mostrados na Figura 41. Os resultados referentes à produtividade a etanol sobre catalisadores de Cu com diferentes áreas foram adicionados à figura para comparação. Medida de área específica destes nanocubos indicaram área de 27,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os valores de área foram adicionados como subscritos aos nomes dos catalisadores a fim de facilitar a comparação. Pode-se observar que a produtividade a etanol foi consideravelmente maior para os nanocubos em relação aos demais. A 210 °C, por exemplo, a produtividade a etanol alcançou ~42 x 10<sup>-1</sup> μmol g<sub>Cu</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, valor quase 3 vezes maior que aqueles encontrados para os Cu<sub>(2,3)</sub> e Cu<sub>(7,3)</sub> e quase o dobro que o encontrado para o Cu<sub>(20,7)</sub>. Esses resultados mostram que a geometria da partícula também tem um papel importante na melhoria do desempenho catalítico para a formação de etanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água. Além disso, comparando-se as produtividade a etanol para o Cu<sub>(20,7)</sub> e CuCubos<sub>(27,7)</sub>, pode-se observar que mesmo que a área do CuCubos seja próxima ao do Cu precipitado, a produtividade do primeiro foi quase 2 vezes maior que o de Cu sem uma geometria definida. Esse resultado coincide com aqueles apresentados nos ensaios eletroquímicos, onde foi possível mostrar que a produção de compostos C<sub>2+</sub> foi mais fortemente impactada pela geometria, em especial quando aplicados os cubos de Cu e CuZn, que pela

área superficial (avaliada como fator de rugosidade). Similarmente também ao apresentado nos ensaios eletroquímicos, a exposição preferencial de facetas {100} pode estar agindo positivamente para o melhor desempenho na produção de etanol.

**Figura 41.** Produtividade a etanol para  $\text{Cu}_{(2,3)}$  (barras em preto),  $\text{Cu}_{(7,3)}$  (barras em vermelho),  $\text{Cu}_{(20,7)}$  (barras em azul) e  $\text{CuCubos}_{(27,7)}$  (barras em laranja) à 170, 190 e 210 °C. Os subscritos correspondem às áreas de  $\text{Cu}_x\text{O}$  obtidos por fisssorção de  $\text{N}_2$ . Condições de reação:  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  (vol./vol.),  $m_{\text{cat}} = 500$  mg e pressão atmosférica.



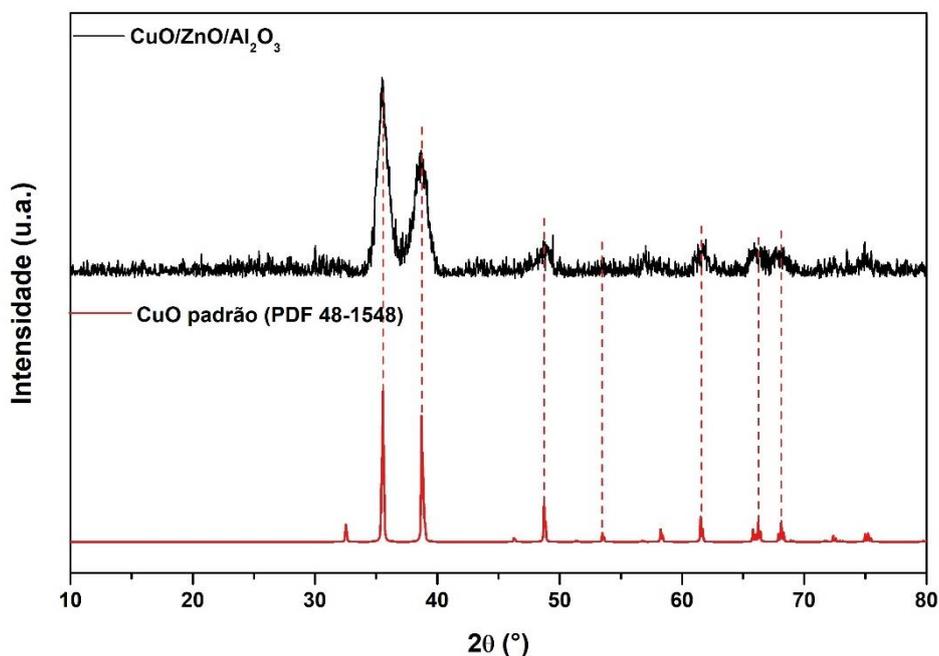
### 5.2.2. Aplicação de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{X-Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisadores

Até o momento, mostramos que aplicando apenas Cu como catalisador é possível formar etanol a partir do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Esses estudos são muito importantes para entendermos como algumas características do Cu podem interferir na produtividade a etanol. Entretanto, a utilização de catalisadores polifuncionais se faz necessária para aplicações práticas. Catalisadores multicomponentes são largamente utilizados em processos industriais, pois permitem, por exemplo, que a fase ativa seja mais estável durante o tempo de campanha, uma maior área metálica por massa de catalisador seja exposta e efeitos sinérgicos entre os diferentes componentes presentes no catalisador favoreçam que a reação se processe mais facilmente e, conseqüentemente, uma maior produtividade ao(s) produto(s) desejado(s) e/ou um menor consumo de energia sejam

alcançados. Nesse sentido, estudos aplicando Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = Li, Na, K ou Cs) como catalisadores foram realizados a fim de verificarmos como esses materiais polifuncionais se comportam na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água. A escolha do catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deve-se ao fato desse material ser largamente aplicado industrialmente na hidrogenação do CO para a síntese de metanol e, portanto, é considerado como uma referência para estudos nessa direção. A impregnação de Li, Na, K ou Cs sobre Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se justifica, pois estes cátions são considerados bons promotores que promovem uma melhoria na adsorção de CO<sub>2</sub> e, quando adicionados sobre a fase ativa de Fe ou Co, também favorecem que compostos C<sub>2+</sub> sejam sintetizados (SUN et al., 2015, 2016; YE et al., 2019). É conhecido que a aplicação de Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrogenação de CO pode levar à formação de álcoois C<sub>2+</sub>OH com seletividade superior à 8% e com conversões maiores que 40% de CO à pressão de 50 bar (SUN et al., 2015, 2016). Entretanto, quando CO<sub>2</sub> é adicionado junto à corrente de CO, a formação de C<sub>2+</sub>OH cai drasticamente (SUN et al., 2015, 2016). Na hidrogenação de CO<sub>2</sub> (livre de CO) com H<sub>2</sub>, apenas catalisadores contendo Fe ou Co são ativos para a síntese de C<sub>2+</sub>OH. Recentemente, Xu *et al.* (2020) mostraram que a aplicação de um catalisador de Cu-Fe-Zn promovido com Cs pôde alcançar uma seletividade de 19,8% a C<sub>2+</sub>OH, com conversão de CO<sub>2</sub> de 36,6% à 50 bar. Os autores mostraram ainda que a formação dos C<sub>2+</sub>OH ocorreu via RWGS seguida pela hidrogenação do CO e não pela rota de homologação do metanol e, portanto, a inibição da formação do metanol leva a uma maior seletividade a C<sub>2+</sub>OH. Por fim, os autores apontaram que o Cs, além de facilitar a adsorção de CO<sub>2</sub>, permitiu que a rota RWGS seguida da hidrogenação do CO fosse favorecida em relação à rota do formiato (que leva seletivamente à síntese de metanol) pela inibição da capacidade de hidrogenação do CuFeZn. Curiosamente, no sistema eletroquímico os cátions Li, Na, K, ou Cs presentes no eletrólito também apresentam um papel semelhante na redução de CO<sub>2</sub>. Como mostrado na seção 2.1.2 e na Figura 4, cátions reduzem a camada de hidratação próxima ao eletrodo, minimizando a taxa de evolução de hidrogênio e favorecendo que o acoplamento CO aconteça. Visto, então, que catalisadores promovidos com Li, Na, K ou Cs são materiais largamente estudados na hidrogenação de CO e de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> para a síntese de álcoois (CIMINO; BOCCIA; LISI, 2020; GUO et al., 2011; KIP; HERMANS; PRINS, 1987; MIRZAEI; VAHID; TORSHIZI, 2013), utilizaremos Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com esses cátions para avaliar como eles se comportam na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água.

Nossos estudos aplicando X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se iniciaram pela síntese do Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de razão molar de Cu/Zn/Al = 65/25/10 pelo método de co-precipitação, seguido por calcinação à 350 °C. O difratograma de raios X do CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é apresentado na Figura 42. É possível observar picos em  $2\theta = 35,5^\circ, 38,7^\circ, 48,7^\circ, 53,5^\circ, 61,5^\circ, 66,2^\circ, 69,0^\circ, 72,4^\circ$  e  $75,0^\circ$ , que correspondem, respectivamente, à difração dos planos cristalinos (-111), (111), (202), (020), (113), (022), (220), (311) e (222) do CuO, de acordo com o difratograma de raios X de uma amostra padrão de CuO (PDF 48-1548). Picos de difração referentes ao ZnO e ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foram identificados, como esperado. A temperatura de calcinação aplicada (350 °C) é consideravelmente baixa para a formação de cristais de ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Temperaturas acima de 450 °C seriam necessárias para a formação de fase cristalina desses compostos (AL-HADA et al., 2014; GEORGEKUTTY; SEERY; PILLAI, 2008). Análise de fluorescência de raios X deste catalisador foi realizada e a composição molar encontrada foi de 63/28/9, valores muito próximos daqueles calculados com a adição dos sais de Cu, Zn e Al na síntese do material.

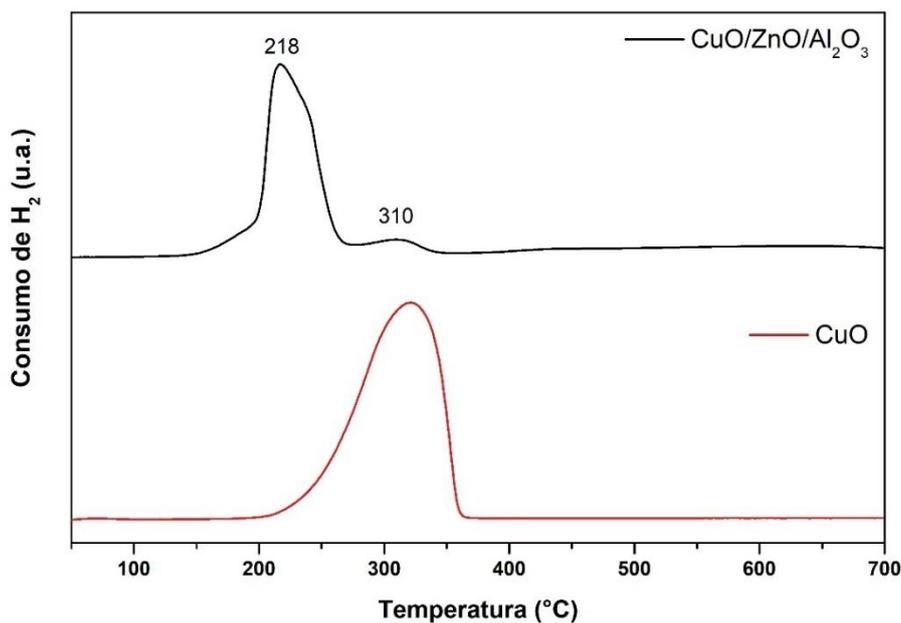
**Figura 42.** Difratograma de raios X do CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado por co-precipitação (curva em preto) e de uma amostra padrão de CuO (curva em vermelho).



A análise de redução a temperatura programada com H<sub>2</sub> foi realizada para o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o resultado é apresentado na Figura 43. O termograma do CuO puro também foi adicionado à figura para comparação. Pode-se observar um pico intenso com

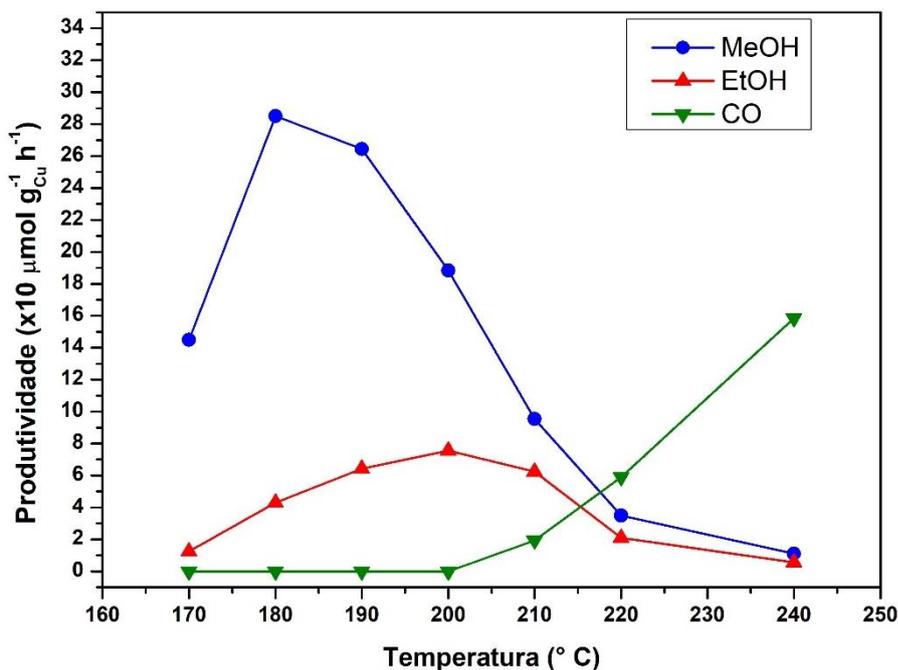
máximo em 218 °C para o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que pode ser relacionado à redução do CuO a Cu. É interessante notar a clara diferença encontrada na redutibilidade do CuO presente no catalisador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando comparado ao termograma do CuO puro. É reportado que CuO puro se reduz à Cu metálico entre 250 °C e 390 °C (WANG et al., 2019c). No termograma apresentado na Figura 43, o CuO puro apresentou um pico de redução com máximo em 315 °C. Esse resultado mostra que CuO presente no CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou características diferentes em relação ao CuO puro, o que permitiu que a redutibilidade do CuO ocorra em menores temperaturas (aproximadamente 100 °C a menos quando comparado ao CuO puro). Esse resultado pode estar relacionado a diversos fatores como, por exemplo, o tamanho da partícula de CuO. Na co-precipitação de CuO com ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, menores tamanhos de partícula de CuO podem ser obtidas em relação à precipitação de CuO puro, uma vez que a adição de novos componentes na síntese permite que as partículas de CuO fiquem mais distantes umas das outras e, portanto, menos aglomeradas. Uma outra possibilidade é o efeito sinérgico que pode ocorrer entre os diferentes componentes presentes no catalisador. O Zn, por exemplo, é reportado ser um importante componente nos catalisadores a base de Cu/ZnO, pois o ZnO é um armazenador de H<sub>2</sub> e por *spillover* ele facilita a redução da fase ativa de Cu. Além do pico com máximo em 218 °C, um outro bem menos intenso e centrado em 310 °C também é observado no perfil de redução do catalisador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse pode ser apontado como CuO segregado, que apresenta pouca ou nenhuma interação com o ZnO e/ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, portanto, necessita de uma temperatura de redução maior e bem próxima daquela observada para o CuO puro.

**Figura 43.** RTP-H<sub>2</sub> para o catalisador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em preto) e para o CuO (curva em vermelho)



A hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água foi realizada sobre o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e os resultados de produtividade a metanol, etanol e CO são apresentados na Figura 44. Ressalta-se que previamente à reação o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi reduzido *in situ* a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300 °C por 1 h sob fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. Aplicando-se Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pôde-se encontrar uma produtividade a metanol consideravelmente maior que a encontrada para etanol. Por exemplo, a 180 °C a produtividade a metanol foi de  $\sim 28 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$  enquanto para o etanol a produtividade encontrada foi de  $\sim 5 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ .

**Figura 44.** Produtividade a metanol (curva em azul), etanol (curva em vermelho) e CO (curva em verde) entre 170 °C e 240 °C aplicando Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Condições reacionais: CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 1/1, m<sub>cat</sub> = 500 mg e pressão atmosférica.

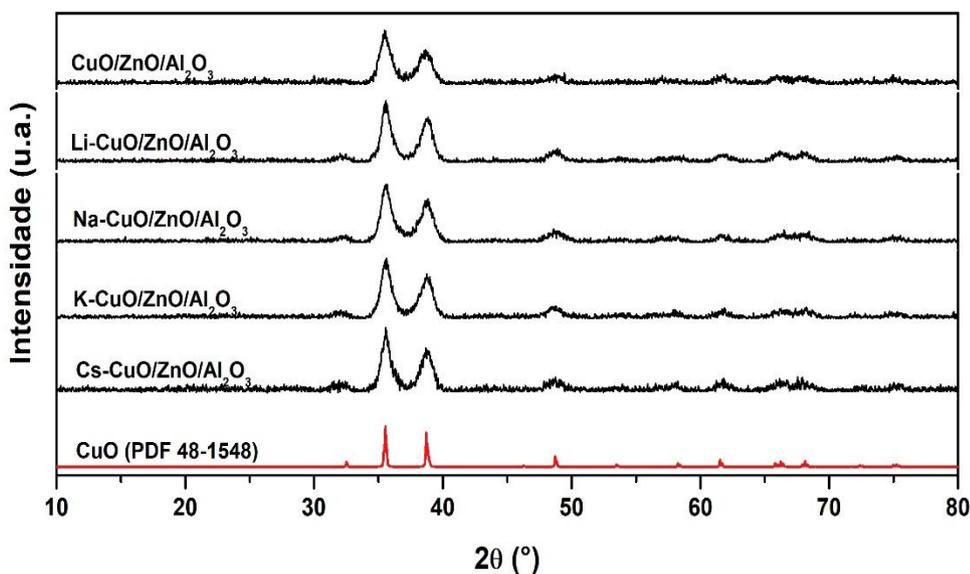


É interessante notar que a distribuição de produtos encontrados com o Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diverge significativamente daquele encontrado com Cu puro como catalisador (Figura 33); naquele caso, a produtividade a etanol foi superior à produtividade a metanol em toda faixa de temperatura avaliada. Entretanto, se considerarmos a produtividade total aos álcoois, fica claro que o Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta em uma produtividade significativamente maior em temperaturas menores que 200 °C quando comparado ao Cu puro. Por exemplo, a 180 °C o Cu puro apresentou uma produtividade aos álcoois de  $\sim 15 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$  enquanto para o Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esse valor foi de  $\sim 33 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ , o que representa o dobro do que é encontrado para o Cu puro. A tendência observada na síntese de etanol é a mesma encontrada para o Cu puro, em que a produtividade atinge um platô entre 190 e 210 °C e decresce quando a temperatura é aumentada para valores maiores de 210 °C. Ao mesmo tempo que a produtividade a etanol é reduzida, a produtividade a CO é aumentada. Esses resultados não são inéditos. Na seção 2.2.3, mostramos que Zhao *et al.* (2018) investigaram a hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de vapor d'água. Verificaram a formação de etanol e metanol (com produtividade a metanol maior que a de etanol), à pressão atmosférica e temperaturas entre 160 e 260 °C. Embora também tenhamos encontrado metanol e etanol aplicando Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o comportamento

catalítico mostrado na Figura 44 é bastante diferente daquele apresentado por Zhao *et al.* Por exemplo, Zhao *et al.* mostraram que o aumento gradual da temperatura, entre 160 e 260 °C, resultou em um aumento da produtividade a metanol e etanol e, especificamente, 260 °C foi a temperatura que em que ocorreu a maior produtividade a metanol e etanol. Eles não citam a formação de CO. Uma possibilidade que pode explicar as diferenças nos resultados encontrados neste trabalho com aqueles reportados por Zhao *et al.* são as composições dos catalisadores. Os autores partiram de um catalisador industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e não fornecem sua composição. Aqui, sintetizamos um material com composição molar de Cu/Zn/Al = 63/28/9 que corresponde à normalmente aplicada industrialmente e reportada como ideal na síntese de metanol para processos industriais (XIAO et al., 2017). Ainda que haja diferenças entre os comportamentos catalíticos observados neste trabalho e naquele reportado por Zhao *et al.*, é importante ressaltar que a síntese de álcoois, utilizando-se um catalisador industrial, a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>, a pressão atmosférica e utilizando-se água como fonte de hidrogênio (ao invés de H<sub>2</sub>), pode trazer um impacto significativo no que diz respeito a aplicações industriais.

Com objetivo de alcançar uma maior seletividade ao etanol, foi realizada a impregnação de cátions de Li, Na, K e Cs sobre o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultando no catalisador X-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = Li, Na, K ou Cs). A quantidade de sal adicionada foi determinada visando composição de 2% mol de promotor (2%X–Cu/Zn/Al). Até a data que este texto foi confeccionado, não foram encontrados na literatura trabalhos que tivessem estudado a influência dos cátions Li, Na, K e Cs sobre CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água e, portanto, este representa um estudo importante que avalia o impacto desses promotores na produtividade aos C<sub>2+</sub>OH. Os resultados das análises de DRX dos catalisadores X-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mostrados na Figura 45. Os difratogramas do CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do padrão de CuO foram adicionados à figura para comparação. Como pode ser observado, os difratogramas das amostras de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidas com Li, Na, K ou Cs são bastante similares ao do CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não promovido. Apenas os picos de difração referentes ao CuO em  $2\theta = 35,5^\circ, 38,7^\circ, 48,7^\circ, 53,5^\circ, 61,5^\circ, 66,2^\circ, 69,0^\circ, 72,4^\circ$  e  $75,0^\circ$ , observados para o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também foram detectados nos catalisadores promovidos. Esses resultados indicam que os promotores estão bem dispersos nos catalisadores e/ou apresentam uma baixa cristalinidade.

**Figura 45.** Difratomogramas de raios X do CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e X-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X= Li, Na, K ou Cs) (curvas em preto) e de uma amostra padrão de CuO (curva em vermelho).



Para os ensaios de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água sobre os catalisadores X-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a abordagem de otimização quimiométrica foi adotada com objetivo de não somente determinar as condições ótimas de reação para a produção de etanol, como também avaliar, quantitativamente, o efeito dos parâmetros temperatura e tamanho do cátion adicionado ao catalisador. A Tabela 5 apresenta os pontos mínimos, máximos, médios e axiais de acordo com que é estabelecido pelo planejamento de experimentos do tipo composto central (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; NUNES et al., 2012). Ressalta-se que os valores de mínimo e máximo de temperatura escolhidos para o planejamento de experimentos tiveram como base os resultados de produção de etanol encontrados na Figura 33 e 43. Os números na variável “catalisador” indicam os compostos aplicados neste estudo, onde 0 representa o catalisador sem promotor (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 1 o promovido com Li (Li-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 2 o promovido com Na (Na-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 3 o promovido com K (K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e 4 o catalisador promovido com Cs (Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ou seja, os números 0 a 4 aumentam na mesma direção que o tamanho do cátion adicionado ao catalisador. A escolha de não adicionar diretamente ao planejamento de experimentos o tamanho do cátion, deve-se à diferença entre os valores do “Ponto mínimo” de tamanho do cátion, especificamente o tamanho do Li<sup>+</sup> (raio = 152 pm) e o “Ponto axial mínimo”, que seria o catalisador não promovido e, portanto, teria o valor igual a zero. Essa diferença de valores é muito alta e seria inadequado gerar superfícies de respostas nessas condições. Especificamente, se o planejamento de experimentos fosse realizado considerando o raio atômico do cátion, o ponto axial

mínimo deveria ser o catalisador aditivado com o cátion de raio atômico igual a 125 pm, o que fisicamente é impossível, uma vez que não existe um elemento químico com raio atômico menor que o do lítio e maior que o do hidrogênio na família 1A da tabela periódica. Fixar o valor de 0 pm no ponto axial mínimo e, assim, forçar que a superfície de resposta seja construída nessas condições, resultaria em respostas não confiáveis e conclusões equivocadas. Desta forma, a escolha de apenas enumerar os diferentes catalisadores entre 0 e 4 permite que o planejamento de experimentos gere uma superfície de resposta confiável e permite que se relacione o aumento dos números com o aumento do tamanho do cátion adicionado.

**Tabela 5.** Valores definidos para os pontos mínimos, máximos, médios, axiais mínimos e axiais máximos dos parâmetros de temperatura e catalisador.

Variável	Ponto mínimo	Ponto máximo	Ponto médio	Ponto axial mínimo	Ponto axial máximo
Temperatura (°C)	180	200	190	170	210
Catalisador	1	3	2	0	4

A resposta escolhida para ser otimizada foi a produtividade a etanol. Dessa forma, a matriz de experimentos é composta por 11 ensaios, que se encontram na Tabela 6, que contém também os valores de produtividade a etanol encontrados.

**Tabela 6.** Valores definidos para os pontos mínimos, máximos, médios, axiais mínimos e axiais máximos dos parâmetros de temperatura e catalisador.

Ensaio	Temperatura (°C)	Catalisador	Produtividade a EtOH ( $\mu\text{mol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
1	180	1	8,5
2	180	3	47,4
3	200	1	10,8
4	200	3	71,0
5	170	2	63,7
6	210	2	5,8
7	190	0	6,41

8	190	4	83,7
9	190	2	40,5
10	190	2	41,7
11	190	2	39,8

A partir das produtividades a etanol obtidas em cada experimento, foram calculados os efeitos principais e de interação entre as variáveis e avaliada a significância de cada um deles. Os resultados se encontram na Tabela 7. Na tabela, os valores de efeito correspondem às constantes  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  da equação 4.5, descrita na seção 4.2.9. Os valores de efeitos padronizados são valores correspondentes aos testes de hipótese nula (onde são testados se o efeito é zero). Esses cálculos são realizados com testes t (também conhecidos como “testes t de Student”) que usa conceitos estatísticos para rejeitar ou não uma hipótese nula quando a estatística de teste (t) segue uma distribuição t de Student. De maneira geral, os efeitos mais afastados de 0 têm maior magnitude e são estatisticamente mais significativos. A distância que os pontos devem estar do zero para serem estatisticamente significativos depende do nível de significância. Como já mencionado na seção 4.2.9, todos os cálculos foram realizados com significância  $p = 0,05$ , ou seja, com 95% de confiança.

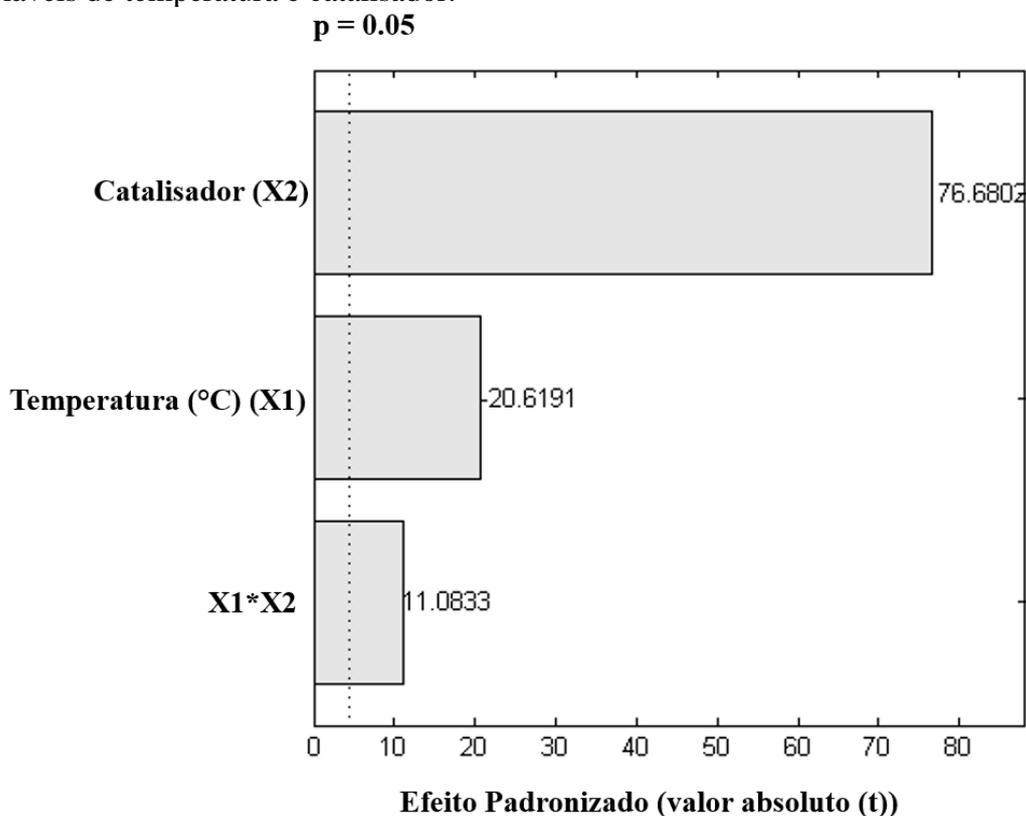
**Tabela 7.** Efeitos principais e de interação calculados para os parâmetros temperatura e catalisador.

Variáveis	Efeitos	Erro	Efeito padronizado (t)	Significância (p = 0,05)
Temperatura (X1)	-14,0099	0,6795	-20,6191	Sim
Catalisador (X2)	52,1011	0,6797	76,6802	Sim
X1*X2	10,6500	0,9609	11,0833	Sim

A representação gráfica contendo os efeitos padronizados pelos erros é mostrada na Figura 46, por meio do gráfico de Pareto. É possível verificar que o catalisador é uma variável mais influente que a temperatura. Vale a pena destacar que a variação deste parâmetro apresenta um efeito, em números absolutos, de cerca de quatro vezes maior que a variação da temperatura (~76 do catalisador vs ~20 da temperatura). O catalisador apresenta um efeito positivo, ou seja, o aumento do tamanho do cátion adicionado ao

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem um papel importante na produtividade ao álcool. Por outro lado, a temperatura apresentou um efeito negativo, também chamado de efeito antagônico, que implica no fato de que a variação nesse parâmetro tem efeito inversamente proporcional na resposta, de forma que menores valores de temperatura contribuem para maior produtividade a etanol. O efeito de interação entre as variáveis também se mostrou significativo e com um efeito positivo, o que implica que o aumento da temperatura junto com o aumento do tamanho do cátion adicionado ao catalisador resulta em uma maior produtividade a etanol.

**Figura 46.** Gráfico de Pareto contendo os efeitos principais e de interação para as variáveis de temperatura e catalisador.



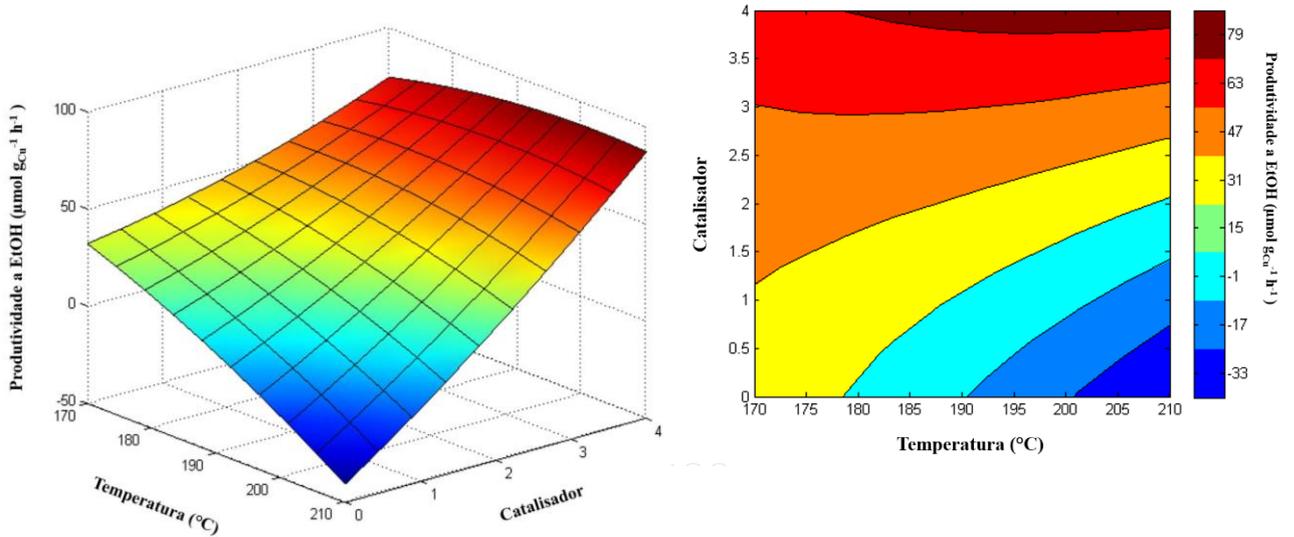
Como mostrado nas Figuras 33 e 44 e também observado para os X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o efeito principal antagônico da temperatura na produtividade a etanol pode estar relacionada com a maior detecção de CO quando a temperatura é aumentada e, como já discutido anteriormente, considerando que o CO é um intermediário chave para a síntese de etanol, sua maior detecção com o aumento da temperatura indica que maiores quantidades de CO\* formados *in situ* pela hidrogenação de CO<sub>2</sub> se desorveram

como produto da reação ao invés de serem utilizados como intermediários para a síntese do etanol. Por outro lado, o efeito positivo no aumento do tamanho do cátion adicionado ao Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser explicado pela capacidade desses cátions de promoverem uma maior adsorção de CO<sub>2</sub> pelo aumento da basicidade superficial do catalisador, o que favorece uma maior conversão deste CO<sub>2</sub> e uma maior produtividade aos álcoois (SUN et al., 2015, 2016; YE et al., 2019). O tamanho do cátion também é reportado ser importante na melhoria da capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub>, em que a impregnação de cátions maiores, como o Cs, favorece que uma maior quantidade de CO<sub>2</sub> seja adsorvida no catalisador quando comparado a catalisadores contendo cátions impregnados menores, como Li e Na (GUPTA; SMITH; SPIVEY, 2011). Além da melhoria na adsorção de CO<sub>2</sub>, esses promotores também podem minimizar a capacidade de hidrogenação do catalisador, como mostrado por Xu *et al.* (2020). Se essa inibição de hidrogenação seguir a mesma tendência observada em um sistema eletroquímico, o aumento do tamanho do cátion leva a menores hidratações em regiões próximas à superfície do Cu, o que favorece uma maior seletividade aos produtos C<sub>2+</sub> (PÉREZ-GALLENT et al., 2017; RESASCO et al., 2017; RINGE et al., 2019).

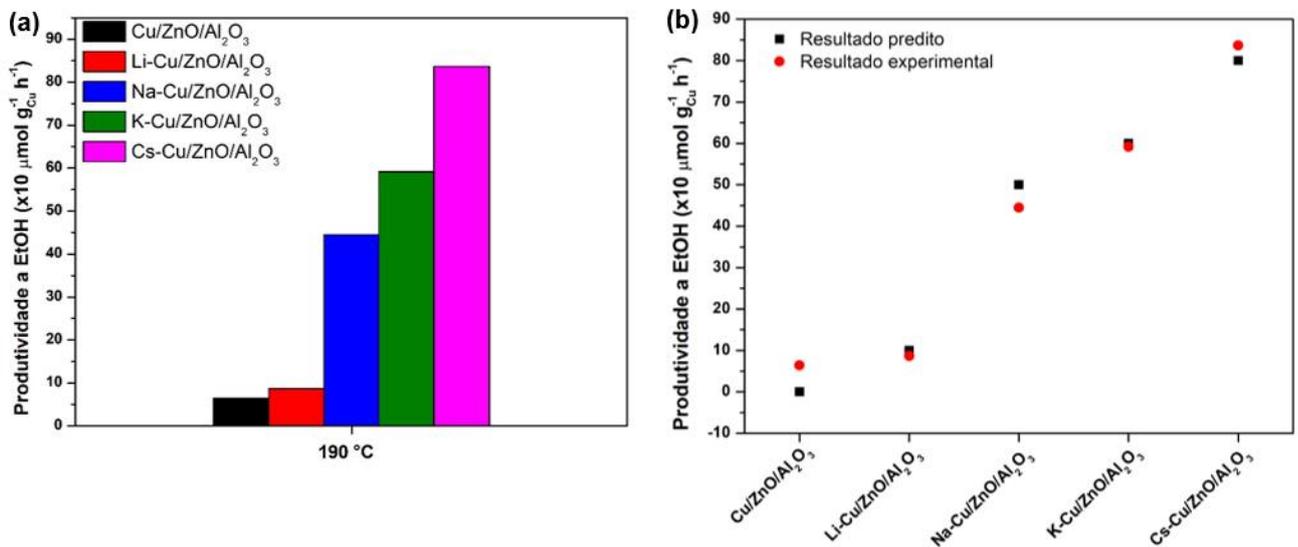
As superfícies de resposta foram construídas utilizando-se a equação 4.5, da seção 4.2.9, com os valores das constantes da Tabela 7. Essa equação é capaz de prever valores de produtividade a etanol para combinações específicas de temperatura e catalisador aplicado que não foram testadas experimentalmente, desde que se encontrem situadas dentro dos limites da faixa de análise definidos pelos pontos axiais empregados, segundo a metodologia de planejamento do tipo composto central. As superfícies de resposta plotadas em 3 e 2 dimensões são mostradas na Figura 47. Analisando a superfície de resposta construída, as condições experimentais que apresentam as maiores produtividades a etanol são aquelas onde são fornecidas temperaturas maiores de 180 °C e aplicando-se o catalisador 4 (Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Mais importante que encontrar as melhores condições reacionais é poder prever como seria o comportamento catalítico em condições experimentais que não foram ainda realizadas. Por exemplo, pode-se prever que a 190 °C a produtividade a etanol seria cerca de 0, 10, 50, 60 e 80 μmol g<sub>Cu</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> para os catalisadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Esses experimentos foram realizados a fim de comparar com os valores preditos e os resultados são apresentados na Figura 48. Em exceção do Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que o modelo previa que nenhum etanol seria formado, todos os demais catalisadores apresentaram valores de produtividades a etanol

bem próximos aos preditos pela superfície de resposta, onde os valores experimentais encontrados foram 6,4, 8,7, 44,5, 59,2 e 83,7  $\mu\text{mol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$  para os catalisadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, como pode ser observado na Figura 48b.

**Figura 47.** Superfície de resposta à produtividade a etanol em (a) 3 dimensões e (b) 2 dimensões contendo as variáveis de temperatura versus catalisador obtida por ajuste dos dados ao modelo quadrático.

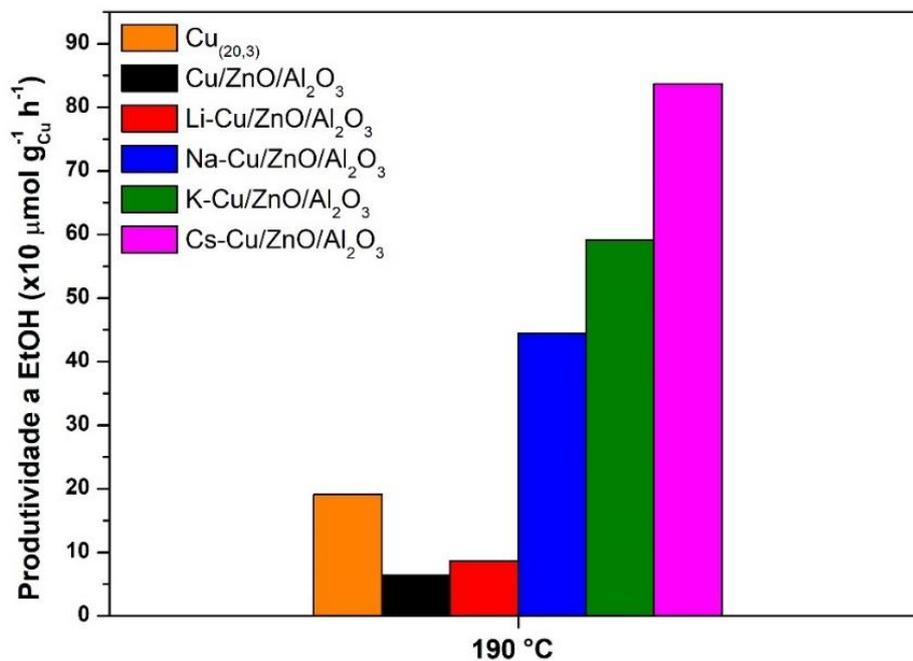


**Figura 48.** (a) Produtividade a etanol para os materiais: Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (barra em preto), Li-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (barra em vermelho), Na-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (barra em azul), K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (barra em verde) e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (barra em magenta) à 190 °C e pressão atmosférica. (b) valores preditos (quadrados em preto) e experimentais (pontos em vermelho) de produtividade a etanol para o Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

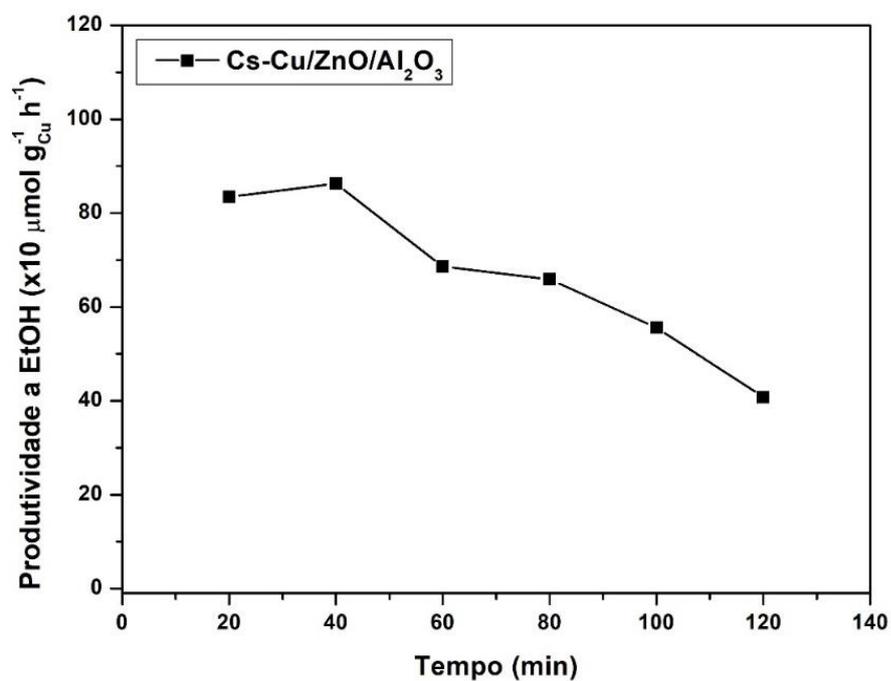


Além da tendência encontrada, em que a adição dos cátions ao catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leva a produtividades a etanol consideravelmente maiores quando comparado ao catalisador não promovido, em especial com a adição de promotores com raios atômicos maiores, vale a pena destacar que estes catalisadores promovidos com os cátions maiores (Na, K e Cs) apresentaram também valores de produção de etanol bem superior àquele encontrado quando se aplica apenas Cu puro. Em particular, a Figura 49 mostra o desempenho catalítico na produção de etanol a 190 °C quando aplicados Cu<sub>(20,3)</sub>, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O Cu puro apresentou uma maior produtividade a etanol que o Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Li-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém os materiais promovidos Na-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levaram a um desempenho catalítico consideravelmente maior. Li-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou um comportamento similar àquele do Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde a produtividade a metanol foi superior à de etanol (Figura 44), o que sugere que o Li foi pouco efetivo na melhoria do desempenho catalítico. Além da melhoria na produtividade a etanol, o catalisador Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também foi o mais estável com ao longo do tempo de reação, quando comparado ao Cu puro. A Figura 50 mostra a produtividade a etanol ao longo de 2 h, à temperatura de 190 °C. Comparando-se com o resultado encontrado para o Cu puro (Figura 36 e 37), pode-se observar claramente que o catalisador Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mais estável que o Cu puro. Este resultado mostra que um catalisador multicomponente é, em muitas situações, mais interessante para aplicações práticas quando comparado a um catalisador monometálico. Estudos do mecanismo reacional se fazem necessários para que se torne mais claro como esses materiais se comportam durante a reação de síntese do etanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água. Na próxima seção serão abordados alguns estudos de espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) a fim de elucidar algumas questões que acercam a hidrogenação do CO<sub>2</sub> com vapor de água, como, por exemplo, o papel da água na estabilização dos intermediários da reação.

**Figura 49.** Produtividade a etanol em Cu (barra em laranja), Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (barra em preto), Li-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (barra em vermelho), Na-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (barra em azul), K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (barra em verde) e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (barra em magenta) à 190 °C e pressão atmosférica. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1 e m<sub>cat</sub> = 500 mg.

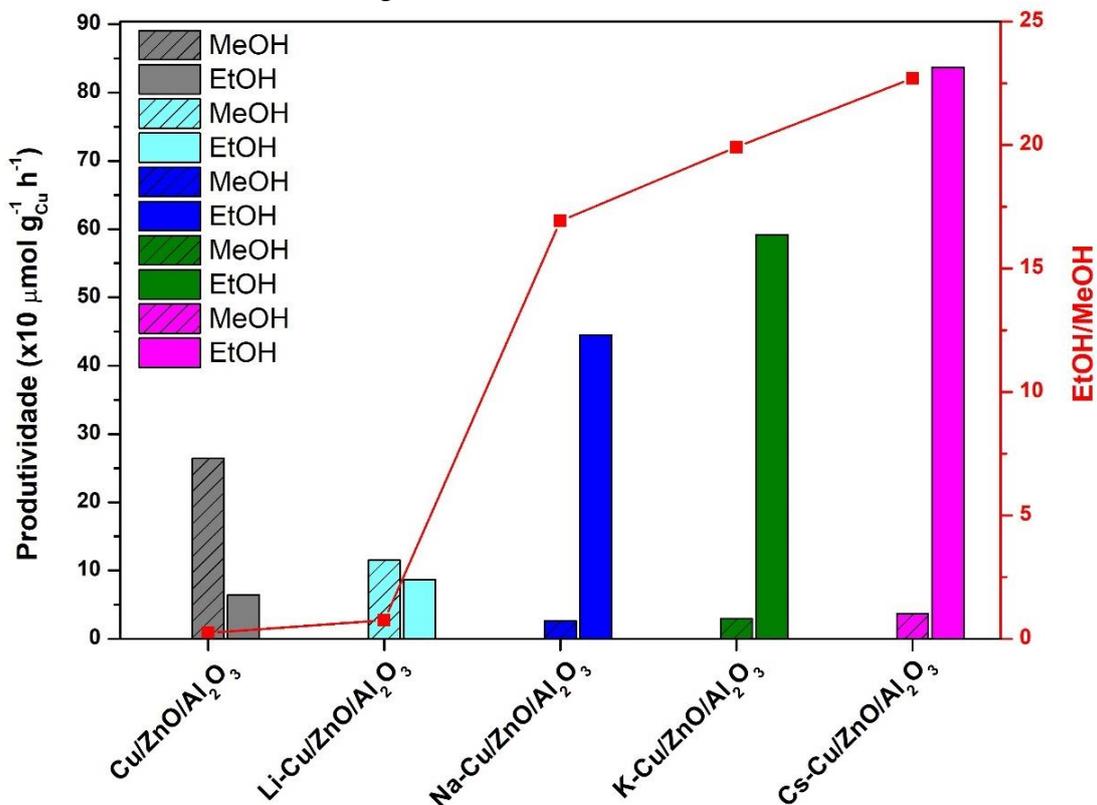


**Figura 50.** Produtividade a etanol em função do tempo para Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 190 °C e pressão atmosférica. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1 e m<sub>cat</sub> = 500 mg.



Outra característica interessante encontrada para os catalisadores promovidos é a relação de produtividade etanol/metanol quando comparada àquela obtida com o catalisador não promovido. A Figura 51 mostra a produtividade a metanol e etanol aplicando Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 190 °C. A razão entre as produtividades etanol/metanol (curva em vermelho) foi adicionada ao gráfico para melhor visualização. Ressalta-se que pequenas quantidades de propanol também foram identificadas com catalisadores contendo K e Cs, mas não foram adicionadas à figura por não terem sido quantificadas. Como pode ser observado, a produtividade a metanol foi significativamente minimizada à medida que o tamanho do cátion adicionado ao Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi aumentado. O comportamento inverso é observado para o etanol, como já discutido anteriormente. A razão etanol/metanol mostra claramente que a adição dos promotores maiores (principalmente para Na, K e Cs) além de favorecer uma maior formação de etanol, também inibe a formação de metanol, o que promove um aumento significativo na razão C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub>. Esse resultado indica fortemente que esses promotores têm um papel fundamental na formação de ligações C-C. Até o presente momento, não temos evidências diretas que expliquem o que acontece na superfície destes catalisadores promovidos que levam não só a uma maior produtividade a compostos C<sub>2+</sub>, mas também a uma maior seletividade aos C<sub>2+</sub> em relação aos compostos C<sub>1</sub>. Entretanto, as evidências encontradas por Xu *et al.* (2020) na hidrogenação do CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> aplicando CuFeZn promovido com Cs podem nos dar indícios sobre o que ocorre sobre os X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como já apresentado no início desta seção, os autores apontam que o Cs tem o papel de não só aumentar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> do catalisador, mas também de inibir parcialmente sua capacidade de hidrogenação, o que favorece que ligações C-C sejam formadas. Se, a exemplo do que acontece em um sistema eletroquímico, o aumento do tamanho do cátion promove uma maior inibição de hidrogenação e, conseqüentemente, aumenta a seletividade aos compostos C<sub>2+</sub>, é razoável que a impregnação de cátions maiores sobre o Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favoreça uma maior razão C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub>, como observado na Figura 50.

**Figura 51.** Produtividade a metanol e etanol para Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 190 °C e pressão atmosférica. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1 e m<sub>cat</sub> = 500 mg.



### 5.2.3. Papel da água na estabilização de CO

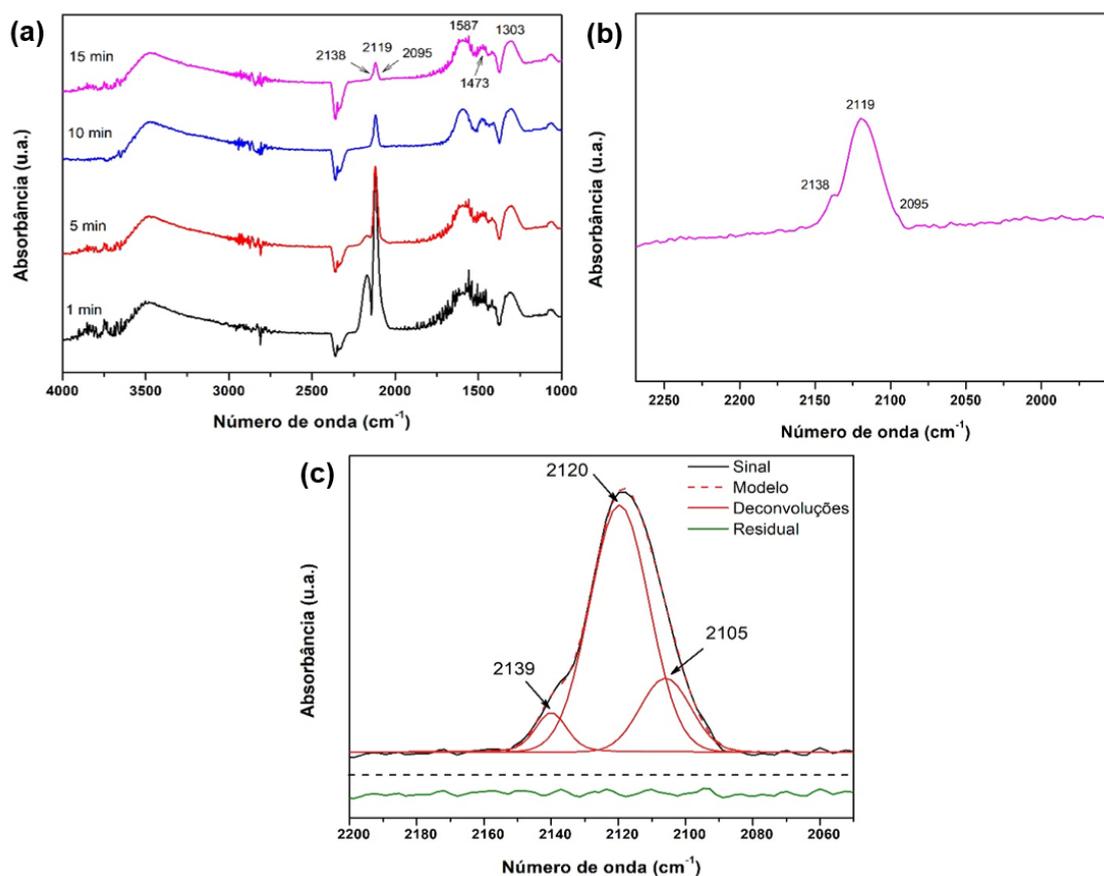
Até o presente o momento foi possível mostrar que etanol pode ser formado a partir do uso de Cu puro como catalisador na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água, ao passo que o mesmo não é observado na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>. Além disso, pôde-se mostrar também que o uso de um catalisador multicomponente pode resultar em melhores desempenhos catalíticos na síntese de etanol, quando comparado ao uso de um catalisador monometálico. Entretanto, algumas questões a nível fundamental, tais como o papel da água no mecanismo reacional, ainda não foram exploradas e representam estudos de fundamental importância. O desenvolvimento de novos materiais e a definição de condições reacionais que possam levar a uma maior produtividade a etanol podem ser alcançadas se compreendermos o porquê na presença de água compostos C<sub>2</sub> podem ser formados aplicando-se cobre como catalisador, enquanto que com o uso apenas de H<sub>2</sub>, utilizando-se o mesmo catalisador, apenas compostos C<sub>1</sub> são observados.

Com objetivo de estudar como a água interfere na estabilização/adsorção dos adsorbatos, ensaios de adsorção de CO foram realizados por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *diffuse reflectance FT-IR spectroscopy* - DRIFTS). Escolheu-se CO como molécula, uma vez que este é considerado um intermediário chave da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a síntese de compostos C<sub>2+</sub>. Para esses ensaios espectroscópicos, escolheu-se Cu/CeO<sub>2</sub> (2,5% molar de Cu em CeO<sub>2</sub>) como catalisador a fim de avaliar como o CO se comporta sobre a fase ativa de Cu. Cu puro não foi utilizado neste ensaio porque espécies de CO quimissorvidas em Cu<sup>0</sup> (CO-Cu<sup>0</sup>) apresentam baixa estabilidade e são facilmente removidas da superfície com a purga de um gás inerte (N<sub>2</sub>, Ar ou He) (HORNÉS et al., 2009). Assim, sinais referentes ao CO quimissorvido em Cu são difíceis de serem detectados quando se utiliza Cu puro ou catalisadores com alta carga de Cu (como é o caso dos materiais empregados aqui nos ensaios de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com água). Ensaios com Cu puro e com um catalisador com alta carga de Cu foram inicialmente realizados e pôde-se confirmar que sinais referentes às bandas de CO não puderam ser identificadas após a purga com N<sub>2</sub>. Por outro lado, a aplicação de um catalisador com baixa carga de Cu suportado em um óxido, como o composto 2,5% Cu/CeO<sub>2</sub>, permite que nanopartículas bem dispersas de Cu sejam formadas durante o processo de síntese. Na interface entre as nanopartículas de Cu e o CeO<sub>2</sub>, espécies Cu<sup>+</sup> são formadas e permanecem estáveis mesmo após o processo de redução a 300 °C com H<sub>2</sub> (HORNÉS et al., 2009; SUBRAMANIAN et al., 2012; WANG et al., 2006). Esses sítios ativos promovem a quimissorção de CO (Cu<sup>+</sup>-CO) que permanece estável mesmo após a purga com um gás inerte (N<sub>2</sub>, Ar ou He) (HORNÉS et al., 2009; SUBRAMANIAN et al., 2012; WANG et al., 2006). Portanto, sinais referentes às bandas de CO quimissorvidas em Cu<sup>+</sup> podem ser detectadas pelo equipamento. Espera-se que o comportamento de adsorção de CO sobre Cu<sup>+</sup> seja similar ao que ocorre sobre Cu<sup>0</sup> e, desta forma, poderemos relacionar os efeitos da água na adsorção do CO sobre Cu<sup>+</sup> com aqueles que também ocorrem sobre o Cu<sup>0</sup>, que são tipicamente os sítios ativos dos catalisadores aplicados neste trabalho na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água.

Ensaios de adsorção de CO foram realizados sobre Cu/CeO<sub>2</sub> e os sinais espectroscópicos obtidos por DRIFTS, como descrito na seção 4.2.7, são mostrados na Figura 52. Vale a pena ressaltar que previamente aos ensaios de adsorção de CO, o catalisador CuO/CeO<sub>2</sub> foi reduzido à Cu/CeO<sub>2</sub> *in situ* com fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a

300 °C por 1 h. Ressalta-se também que o *background* foi obtido a 15 °C depois de pelo menos 15 min de purga com N<sub>2</sub> após o processo de redução. Os valores de 1, 5, 10 e 15 min apresentados nos espectros da Figura 52a representam o tempo de purga com N<sub>2</sub> após a adsorção de CO. Pode-se observar que após 1 min, as principais bandas referentes ao CO são ainda observadas nos espectros na região de estiramento entre 2000 a 2200 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas às várias formas de CO no ambiente (adsorvido e gasoso) (HORNÉS et al., 2009; SUBRAMANIAN et al., 2012; WANG et al., 2006). Especificamente, as bandas em 2169 e 2119 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao CO gasoso e adsorvido em Cu, respectivamente. Após 10 min de purga com N<sub>2</sub>, espécies de CO gasoso fisissorvido (e/ou CO em fase gasosa) foram removidas e espécies de CO quimissorvidas linearmente em 2119 cm<sup>-1</sup> com ombros em 2138 cm<sup>-1</sup> e 2095 cm<sup>-1</sup> tornam-se visíveis (Figura 52b). As bandas foram deconvoluídas com ajuste Voigt e o resultado é apresentado na Figura 52c. Pode-se observar que o modelo (curva tracejada em vermelho) se ajustou adequadamente ao sinal experimental (curva em preto), sendo nulo o sinal residual que representa a diferença entre a curva experimental e o modelo (curva em verde). Neste ajuste foi possível definir bem as 3 principais bandas de CO adsorvido, apresentando picos máximos em 2139, 2120 e 2105 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 52.** Espectro DRIFTS de adsorção de CO sobre Cu/CeO<sub>2</sub> a 15 °C e pressão atmosférica seguida por purga com N<sub>2</sub>. Espectros obtidos entre (a) 1000 e 4000 cm<sup>-1</sup> e (b) 1960 e 2270 cm<sup>-1</sup>. (c) Deconvolução da banda de CO.



A banda principal em 2120 cm<sup>-1</sup> é atribuída às espécies Cu<sup>+</sup>-CO como mostrado por muitos autores (HADJIIVANOV; KNÖZINGER, 2001; HADJIIVANOV; VENKOV; KNÖZINGER, 2001; HORNÉS et al., 2009; SUBRAMANIAN et al., 2012). No entanto, espécies Cu<sup>0</sup>-CO também podem aparecer no mesmo número de onda que o Cu<sup>+</sup>-CO. Nesse caso, essas duas espécies podem ser distinguidas por sua estabilidade: as espécies Cu<sup>0</sup>-CO são facilmente removidas durante a purga (HORNÉS et al., 2009; SUBRAMANIAN et al., 2012). No presente caso, a banda de 2120 cm<sup>-1</sup> foi altamente resistente à purga de N<sub>2</sub> e, portanto, pode ser atribuída a Cu<sup>+</sup>-CO. A banda em 2139 cm<sup>-1</sup> também pode ser apontada como sendo da ligação Cu<sup>+</sup>-CO, uma vez que ela também foi estável após a purga de N<sub>2</sub>. Alguns trabalhos sugerem que as posições típicas das bandas das espécies de dicarbonil Cu<sup>+</sup>-(CO)<sub>2</sub>, caracterizadas pelos modos vibratório simétrico e antissimétrico, são encontradas em 2160 e 2115 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (SCARANO et al., 1998; SUBRAMANIAN et al., 2012). Nesse sentido, para o nosso

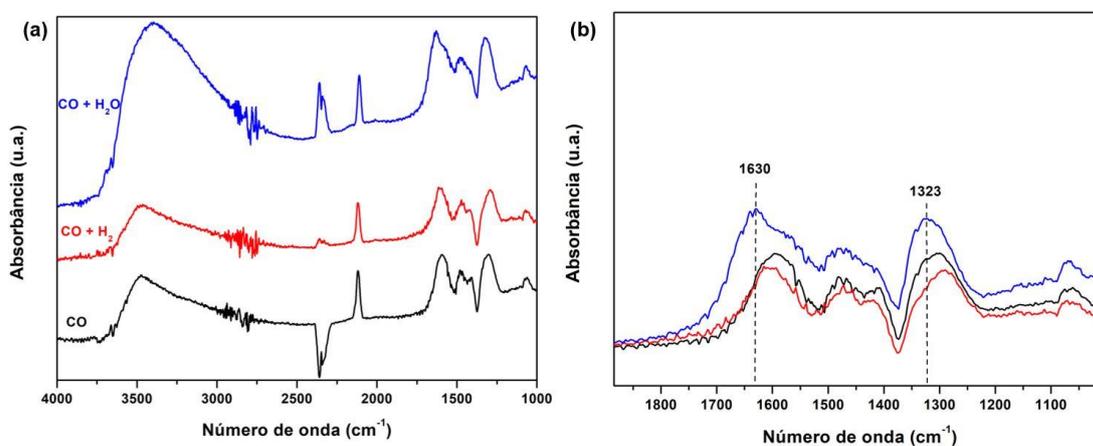
caso, os ombros observados na Figura 52b em  $2139\text{ cm}^{-1}$  e  $2095\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a essas espécies de dicarbonil, onde a banda em  $2139\text{ cm}^{-1}$  pode ser apontada como o modo simétrico das espécies  $\text{Cu}^+(\text{CO})_2$  com as respectivas vibrações assimétricas em  $2095\text{ cm}^{-1}$ . Pode-se observar que a diferença de  $\sim 45\text{ cm}^{-1}$  entre a banda simétrica e a banda assimétrica de dicarbonil  $\text{Cu}^+(\text{CO})_2$  observada em outros trabalhos (SCARANO et al., 1998; SUBRAMANIAN et al., 2012) também foi observado nesse trabalho, o que reforça que as bandas em  $2139\text{ cm}^{-1}$  e  $2095\text{ cm}^{-1}$  possam ser atribuídas às espécies  $\text{Cu}^+(\text{CO})_2$ . O deslocamento para menores números de onda observados neste trabalho pode ser relacionado à natureza do suporte em que os sítios de Cu estão depositados. Por se tratar de um catalisador onde a fase ativa de Cu encontra-se dispersa, a adsorção do CO ocorre em átomos de Cu interfaciais e, desta forma, a natureza do suporte tem uma influência relevante na força de adsorção do CO (BAIDYA; BERA, 2015). O duplete na região  $2320\text{--}2380\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao  $\text{CO}_2$  gasoso, varia aleatoriamente ao longo do experimento devido a pequenas quantidades de  $\text{CO}_2$  do ambiente que entram em contato com o equipamento, o que resulta em variações randômicas das intensidades relacionadas às bandas deste componente. Além disso, essas bandas são referentes a apenas  $\text{CO}_2$  na fase gasosa. Mudanças nesse sinal somente seriam relevantes em casos de conversões mais altas durante a reação. Embora a cela de DRIFTS seja isolada do ar atmosférico, o instrumento é extremamente sensível a mudanças muito pequenas de concentração de  $\text{CO}_2$  e, por isso, as bandas de  $\text{CO}_2$  não serão levadas em consideração nestas discussões. Nas regiões entre  $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , são observadas bandas relacionadas aos carbonatos adsorvidos. As bandas em  $1303$  e  $1587\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à adsorção de carbonatos bidentados, enquanto que a banda em  $1473\text{ cm}^{-1}$  é relativa à adsorção de carbonatos monodentados (LI et al., 1989; WANG et al., 2006).

Com objetivo de identificar possíveis diferenças no comportamento de adsorção de CO sobre  $\text{Cu/CeO}_2$  quando na presença de  $\text{H}_2$  ou de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ , o mesmo procedimento realizado anteriormente foi aplicado, porém adsorvendo-se CO juntamente com  $\text{H}_2$  ou vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  e os espectros após 10 min de purga com  $\text{N}_2$ , após a adsorção desses componentes, são mostrados na Figura 53. O espectro obtido quando o catalisador foi exposto apenas ao fluxo de CO também foi adicionado à figura para comparação. Os espectros encontrados para as três situações apresentam perfis semelhantes na faixa entre  $1000$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , salvo algumas diferenças. É possível observar um alargamento significativo do sinal obtido na região entre  $3000$  e  $3750\text{ cm}^{-1}$  quando na presença de

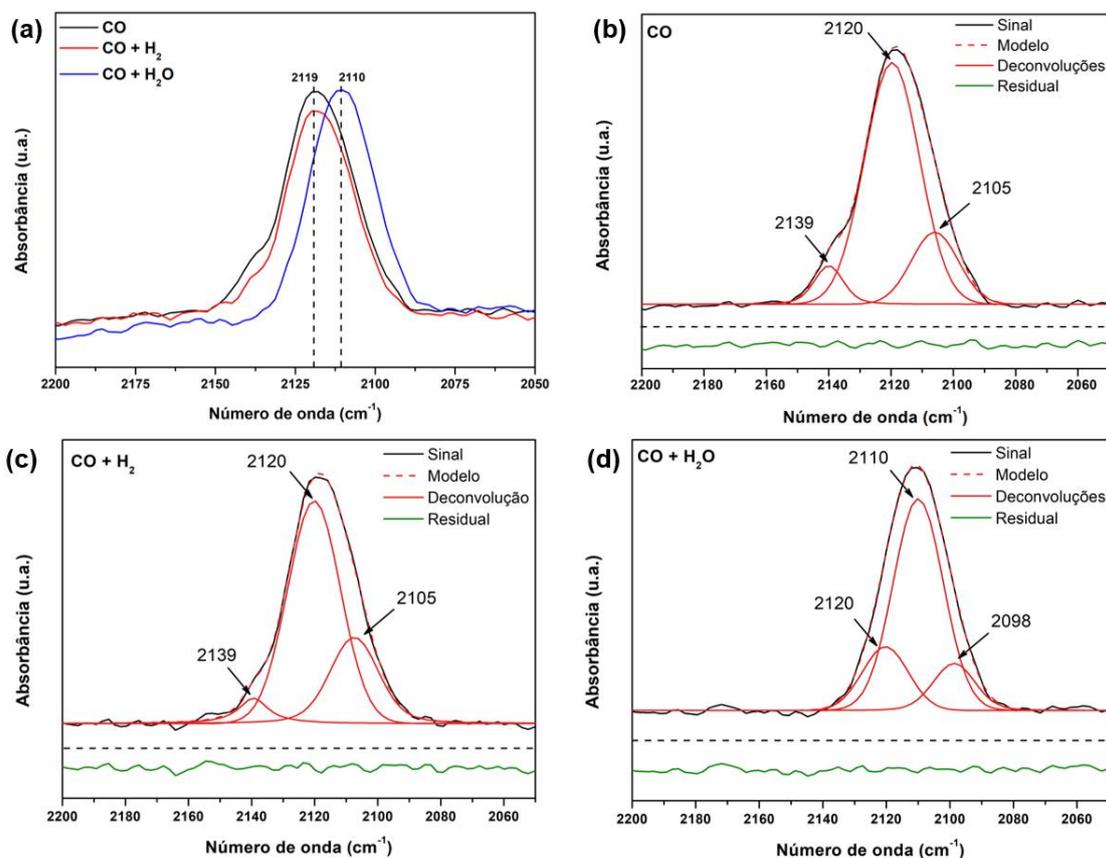
vapor de H<sub>2</sub>O em relação aos experimentos na presença de H<sub>2</sub> ou somente com CO puro. Esse comportamento se deve ao estiramento da água que, nessa região de número de onda, promove o alargamento observado. Na região dos carbonatos (entre 1200 e 1800 cm<sup>-1</sup>), Figura 53b, não é possível enxergar diferenças entre o perfil obtido quando CO é adsorvido na presença de H<sub>2</sub> e aquele obtido quando CO é unicamente adsorvido. Por outro lado, quando na presença de H<sub>2</sub>O, modificações consideráveis são observadas naquelas bandas de carbonatos mono e bidentados identificadas na Figura 52a. Especificamente, observa-se o deslocamento do pico com máximo em 1303 cm<sup>-1</sup>, identificado no espectro obtido com adsorção de CO puro e CO + H<sub>2</sub>, para 1323 cm<sup>-1</sup> quando o espectro foi obtido com adsorção de CO + H<sub>2</sub>O. Esse comportamento indica que mudanças significativas acontecem quando CO é adsorvido na presença de água em relação ao espectro obtido na presença de H<sub>2</sub> ou na presença apenas de CO. Mais importante que as modificações encontradas nas regiões entre 3000 e 3750 cm<sup>-1</sup> e entre 1200 e 1800 cm<sup>-1</sup>, são as mudanças que podem ocorrer nas bandas de adsorção de CO quando na presença de H<sub>2</sub>O. Uma ampliação na região entre 2050 e 2200 cm<sup>-1</sup> foi realizada a fim de facilitar a visualização das diferenças encontradas e o resultado é mostrado na Figura 54a. Pode-se observar que nenhuma diferença significativa é identificada comparando-se os perfis encontrados para as bandas de adsorção referentes à Cu<sup>+</sup>-CO e Cu<sup>+</sup>-(CO)<sub>2</sub> quando CO é adsorvido na presença de H<sub>2</sub> e quando o CO é o único composto presente. Por outro lado, quando na presença de água, pode-se observar claramente que as bandas de adsorção referentes à Cu<sup>+</sup>-CO e Cu<sup>+</sup>-(CO)<sub>2</sub> sofreram deslocamentos para números de ondas menores. As Figuras 54b, 54c e 54d mostram as deconvoluções, com ajuste Voigt, das bandas encontradas nos ensaios com CO, CO + H<sub>2</sub> e CO + H<sub>2</sub>O, respectivamente. Após realizar as deconvoluções, torna-se claro que as bandas de adsorção de CO sobre Cu<sup>+</sup> sofreram deslocamentos significativos para números de onda menores. Especificamente, as bandas referentes aos Cu<sup>+</sup>-CO e Cu<sup>+</sup>-(CO)<sub>2</sub>, que se localizam em 2120 cm<sup>-1</sup> e 2139 e 2105 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, nos ensaios com CO e CO + H<sub>2</sub>, deslocaram-se para 2110 cm<sup>-1</sup> e 2120 e 2098 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, no ensaio com CO + H<sub>2</sub>O. O deslocamento da banda para menores números de onda significa que menores energias foram necessárias para promover as vibrações do estiramento C-O do adsorbato ligado à superfície do catalisador. Isso resulta de um enfraquecimento da ligação carbono-oxigênio referente ao CO adsorvido no Cu. Como consequência do enfraquecimento da ligação carbono-oxigênio, há um fortalecimento da ligação carbono-metal. Desta forma, a água parece estar agindo para uma maior estabilização do CO na

superfície do Cu. Esses resultados podem explicar o porquê na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com água, compostos  $\text{C}_{2+}$  são favorecidos ao passo que na ausência de água apenas compostos  $\text{C}_1$  são observados. Como o CO é considerado um intermediário chave na síntese de etanol a partir do  $\text{CO}_2$ , o fortalecimento da ligação carbono-metal, observado unicamente nos ensaios de adsorção de CO com vapor de água, favorece que o carbono permaneça adsorvido na superfície e, portanto, é mais susceptível a continuar reagindo ao invés de se desorver como produto de reação.

**Figura 53.** Espectro DRIFTS de adsorção de CO (curva em preto), CO +  $\text{H}_2$  (curva em vermelho) e CO +  $\text{H}_2\text{O}$  (curva em azul) sobre Cu/CeO<sub>2</sub> a 15 °C e pressão atmosférica seguida por 10 min de purga com N<sub>2</sub>. Espectros obtidos entre (a) 1000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  e (b) 1020 e 1870  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 54.** (a) Espectro DRIFTS de adsorção de CO (curva em preto), CO + H<sub>2</sub> (curva em vermelho) e CO + H<sub>2</sub>O (curva em azul) sobre Cu/CeO<sub>2</sub> a 15 °C e pressão atmosférica seguida por 10 min de purga com N<sub>2</sub>. Deconvoluções das bandas de CO para (b) adsorção de CO, (c) adsorção de CO + H<sub>2</sub> e (d) adsorção de CO + H<sub>2</sub>O.



Os resultados encontrados neste estudo podem explicar algumas das diferenças observadas na conversão de CO<sub>2</sub> quando se aplicam catalisadores à base de Cu em um sistema eletroquímico (realizados em fase aquosa) com aqueles observados em um sistema catalítico convencional (realizado em fase gasosa e ausência de água). Na introdução desta tese, fizemos alguns questionamentos sobre as diferenças observadas em um sistema eletroquímico e em um sistema catalítico convencional, onde, particularmente, levantaram-se as seguintes questões: “(i) Por que, empregando-se Cu como catalisador, em sistemas onde a força motriz energética é o potencial elétrico, formam-se produtos C<sub>2+</sub> e em sistemas onde a força motriz energética é o calor (proveniente da diferença de temperatura) formam-se apenas compostos C<sub>1</sub>? (ii) A fonte energética para processar a reação pode ser a principal responsável pela diferença entre os caminhos reacionais e a estabilização dos intermediários correspondentes a ambos os sistemas? (iii) Se sim, como o potencial elétrico impacta nas propriedades superficiais do

Cu, tornando-o capaz de promover ligações C-C, ao passo que com o ajuste da temperatura e da pressão isso não é possível? (iv) Por outro lado, se a fonte energética não for a principal responsável por essas diferenças, qual outro fator poderia estar influenciando o desempenho dos catalisadores em ambientes gasoso e eletroquímico para que a distribuição de produtos seja completamente diferente?”. Vistos todos os resultados apresentados e discutidos nesta e nas seções anteriores, pode-se apontar que a água é um componente que tem um papel fundamental na síntese dos compostos  $C_{2+}$ , o que pode explicar parte dessas diferenças encontradas.

## 6. CONCLUSÕES

Para o sistema eletroquímico, tanto para os eletrodos de Cu quanto para os de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y$ , a aplicação de ciclos de oxidação-redução em presença de  $\text{Cl}^-$  resultou na formação de nanopartículas de diferentes geometrias, dependendo do limite de potencial superior empregado no processo. Especificamente, nos eletrodos OD<sub>1</sub>, que passaram por um tratamento oxidativo até 0,7 V, formaram-se esferas não-regulares, nos eletrodos OD<sub>2</sub>, que sofreram um tratamento oxidativo até 0,9 V, geraram-se cubos e nos eletrodos OD<sub>3</sub>, que foram expostos a um potencial de oxidação de até 1,1 V, formaram-se dendritas ( $\text{CuOD}_3$ ) ou estruturas do tipo couve-flor ( $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{OD}_3$ ). A síntese dessas nanopartículas de Cu a partir da metodologia aqui aplicada já foram reportadas na literatura. Entretanto, a formação destas com composição CuZn é inédita.

A rugosidade superficial dos eletrodos aumentou em função do aumento do potencial de oxidação empregado no processo de geração dos materiais derivados de óxidos, seguindo, portanto, a seguinte ordem: OD<sub>1</sub> < OD<sub>2</sub> < OD<sub>3</sub>. Na síntese dos eletrodos de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{OD}$ , houve lixiviação de zinco da superfície do material e esta perda foi intensificada com o aumento do potencial de oxidação.

O desempenho catalítico dos materiais OD na eletrorredução de  $\text{CO}_2$  a compostos  $\text{C}_{2+}$  mostrou-se dependente da geometria da partícula e os eletrodos contendo nanocubos na superfície foram os que resultaram nos melhores desempenhos catalíticos. Esse resultado foi relacionado à exposição preferencial de facetas {100} que são características dos nanocubos.

De maneira geral, a literatura mostra que a síntese dos compostos  $\text{C}_{2+}$  é impactada pela rugosidade, composição e estrutura cristalina dos eletrodos, como também pudemos mostrar neste trabalho. Aqui, além de mostrar que essas características do eletrodo podem alterar a distribuição dos produtos da redução de  $\text{CO}_2$ , pôde-se mostrar também que a geometria da partícula e, indiretamente, a exposição preferencial de planos cristalinos (100), teve um efeito mais significativo que o fator de rugosidade e a composição química da superfície no desempenho catalítico dos materiais derivados de óxidos na produção de compostos  $\text{C}_{2+}$ , considerando-se os materiais estudados neste trabalho. Esse resultado pode contribuir para o desenvolvimento de novos materiais que podem ser mais ativos e seletivos aos compostos  $\text{C}_{2+}$  a partir da redução de  $\text{CO}_2$ .

No sistema catalítico em fase gasosa, a hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre Cu na presença de vapor d'água e sob pressão atmosférica resultou na formação de metanol, etanol e CO. A possibilidade de produzir etanol a partir de CO<sub>2</sub> e vapor de água à pressão atmosférica sobre Cu não foi ainda reportado na literatura e, portanto, este resultado representa um progresso significativo no que diz respeito à produção de compostos C<sub>2+</sub> a partir de CO<sub>2</sub> sob condições brandas de reação.

Entre 190 e 210 °C foi o intervalo de temperatura encontrado que resultou na maior produtividade a etanol. Para temperaturas acima de 210 °C, a produtividade a etanol diminuiu enquanto a de CO aumentou. Além disso, a produção de etanol a partir da hidrogenação de CO com vapor água sobre Cu apresentou um perfil similar àquele encontrado na hidrogenação de CO<sub>2</sub>, indicando que o CO é um intermediário da reação. A produtividade a etanol foi influenciada pela área de Cu exposto à reação. A aplicação de Cu com maior área resultou em melhores desempenhos catalíticos na síntese de etanol, onde a produtividade a etanol decresceu na seguinte ordem: Cu<sub>(20,7)</sub> > Cu<sub>(7,3)</sub> > Cu<sub>(2,3)</sub> (números subscritos representem a área específica do CuO).

A estabilidade do Cu pareceu ser fortemente influenciada pela oxidação do Cu em CuO ao longo do tempo de reação, que provavelmente ocorre pela formação de O<sub>2</sub> na hidrogenação do CO<sub>2</sub> a CO com água (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ CO + H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>). Complementarmente, pôde-se mostrar que a reativação do Cu por um novo tratamento com H<sub>2</sub> a 300 °C permitiu que a produtividade a etanol pudesse ser melhorada em relação ao último ponto coletado anteriormente à reativação, o que reforça que a desativação do Cu ocorre pela sua oxidação a CuO.

A geometria da partícula do Cu mostrou ser um parâmetro importante na produtividade a etanol. Nanocubos de Cu foram sintetizados e aplicados na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água e pôde-se mostrar que a produtividade a etanol foi cerca de 2 vezes maior para os nanocubos (42 x 10<sup>-1</sup> μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) em relação ao Cu precipitado (23 x 10<sup>-1</sup> μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), mesmo com estes nanocubos apresentando uma área específica similar à do Cu precipitado (27,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para os nanocubos vs. 20,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o Cu precipitado). Esse resultado é interessante, pois coincide com aquele observado no sistema eletroquímico, onde a geometria da partícula parece ser uma característica mais importante na síntese de um composto C-C do que a área superficial exposta à reação, considerando as condições avaliadas neste trabalho.

Além dos ensaios com cobre puro, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e X-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = Li, Na, K ou Cs) foram aplicados a fim de avaliar como esses catalisadores multicomponentes se comportam na hidrogenação do CO<sub>2</sub> com vapor de água. Pôde-se mostrar que, diferentemente do que foi observado para o Cu puro, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou em uma maior produtividade a metanol em relação ao etanol, embora a produtividade total aos álcoois (metanol + etanol) tenha sido maior. Esse resultado mostra que catalisadores multicomponentes podem agir diferentemente daqueles monometálicos.

Para os catalisadores promovidos, a otimização quimiométrica foi realizada a fim de avaliar, quantitativamente, o efeito dos parâmetros temperatura e tamanho do cátion adicionado ao catalisador como promotor na produtividade a etanol. Pôde-se mostrar pelo gráfico de Pareto que a composição do catalisador é uma variável mais significativa que a temperatura na produtividade a etanol. Especificamente, o aumento do tamanho do cátion adicionado ao Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou em uma maior produtividade a etanol. A temperatura teve um efeito antagônico, que implica no fato de que a variação nesse parâmetro tem efeito inversamente proporcional na resposta, de forma que menores valores de temperatura contribuem para uma maior produtividade a etanol. A melhor condição reacional encontrada foi a obtida utilizando-se temperaturas entre 190 e 210 °C e aplicando-se o Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além disso, pôde-se mostrar ainda que a adição de cátions maiores (Na, K ou Cs) sobre Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou em uma maior razão de produtividade etanol/metanol em relação ao catalisador não promovido. Esse resultado foi relacionado à capacidade desses cátions em inibir parcialmente a habilidade de hidrogenação do catalisador e, portanto, favorecer que ligações C-C sejam formadas.

Por fim, comparando o desempenho catalítico do Cu puro com o do Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pôde-se observar uma produtividade cerca de 4 vezes maior para o Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\sim 83 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$  para Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs  $\sim 23 \times 10^{-1} \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$  para o Cu<sub>(20,3)</sub>) e também que este último se mostrou mais estável com o tempo de reação. Esse resultado mostra que os materiais multicomponentes podem ser uma alternativa promissora para aplicações práticas. Esses resultados encontrados com os catalisadores promovidos ainda não foram reportados na literatura e, portanto, representam um estudo importante na síntese de etanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água.

O papel da água foi avaliado por ensaios DRIFTS. Pôde-se mostrar que a adsorção de CO em sítios de Cu<sup>+</sup> não foi influenciado pela presença de H<sub>2</sub>. Entretanto, na presença

de água, as bandas referentes à adsorção de CO sobre Cu<sup>+</sup> sofreram deslocamentos significativos para números de ondas menores. Esse resultado indica que a ligação C-O do adsorbato ligado à superfície do metal foi enfraquecida, enquanto a ligação carbono-metal foi fortalecida. Isso pode explicar algumas das diferenças observadas na conversão de CO<sub>2</sub> quando se aplicam catalisadores à base de Cu em um sistema eletroquímico (realizados em fase aquosa), onde se observa a formação de compostos C<sub>2+</sub>, com aqueles observados em um sistema catalítico convencional (realizado em fase gasosa na ausência de água), onde apenas compostos C<sub>1</sub> são produzidos. Como na adsorção de CO (considerado como um intermediário chave na síntese de etanol a partir do CO<sub>2</sub>) a ligação carbono-metal foi fortalecida apenas nos ensaios contendo vapor de água, é provável que tanto na hidrogenação do CO<sub>2</sub> com água quanto na redução eletroquímica, o carbono adsorvido na superfície do catalisador de Cu seja estabilizado mais fortemente e, portanto, seja mais susceptível a continuar reagindo ao invés de se desorver como produto de reação.

Por fim, ainda que os resultados de produtividade a etanol sejam baixos, este estudo poderá gerar impactos significativos no que diz respeito à síntese de compostos C<sub>2+</sub> a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub>. A possibilidade de produzir compostos C<sub>2+</sub> a partir de CO<sub>2</sub> e água, à pressão atmosférica e em baixas temperaturas pode impactar não só em estudos a nível fundamental, mas também em aplicações diretas na indústria. Acredita-se que, embora os resultados apresentados aqui sejam ainda embrionários, várias perspectivas se abrem para trabalhos futuros.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Muitas questões ainda permanecem em aberto neste trabalho. Particularmente, conseguimos mostrar experimentalmente que a água tem um papel fundamental na síntese de um composto C<sub>2</sub>, como o etanol. Mostramos ainda que a água interfere na adsorção do CO. Entretanto, ainda há muito a ser explorado a nível fundamental para entender como é o mecanismo reacional de síntese desses compostos C<sub>2</sub> a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> com água. Esses estudos podem ser realizados com ensaios DRIFTS de CO<sub>2</sub> com água utilizando-se uma célula de alta pressão, pois assim pode-se intensificar os sinais de absorbância referente às bandas dos intermediários da reação adsorvidos sobre o Cu (por exemplo, CO formado *in situ* e do intermediário CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O\*, que são intermediários-chave na síntese de etanol). Outro estudo importante é entender como os promotores alcalinos, como o Cs, atuam na melhora do desempenho catalítico. Experimentalmente, por DTP-H<sub>2</sub> e RTP-H<sub>2</sub>, por exemplo, pode-se encontrar informações da capacidade de adsorção de H<sub>2</sub> e capacidade de hidrogenação do catalisador em estudo. Entretanto, a nível fundamental, compreender como esses cátions modificam essas propriedades dos catalisadores poderão nos ajudar a compreender como acontece a adsorção dos reagentes sobre essas fases ativas do catalisador que poderá ajudar a explicar porque em um sistema contendo esses promotores as ligações C-C são favorecidas ao passo que na ausência deles a formação dessas ligações são menos favorecidas. Para isso, é necessário entender se há uma troca de elétrons entre a fase ativa de Cu e o promotor ou se o ocorrem somente efeitos físicos. Análises de XPS poderão auxiliar a entender o estado de oxidação desses componentes no catalisador.

Além de estudos fundamentais que possam elucidar o mecanismo reacional, estudos práticos também são importantes, principalmente visando aplicações industriais. É necessário avaliar os efeitos de outras variáveis de processo no sistema reacional, tais como a razão CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, velocidade espacial e pressão. Encontrar as melhores condições reacionais é de suma importância para estabelecer o ponto ótimo de síntese dos compostos C<sub>2+</sub>. Catalisadores com outras fases ativas, como os compostos que contêm Co e Fe, poderão ser ainda mais ativos na síntese de compostos C<sub>2+</sub> na hidrogenação de CO<sub>2</sub> com água que o próprio Cu, uma vez que Co e Fe são reconhecidos como excelentes metais para a síntese de compostos C<sub>2+</sub> a partir do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

No sistema eletroquímico, ainda que este seja mais explorado na síntese de compostos  $C_{2+}$  a partir de  $CO_2$  e água em relação ao sistema em fase gasosa, muitos avanços ainda precisam ser alcançados para tornar essa tecnologia viável para aplicações industriais. A utilização de uma célula eletroquímica de alta pressão a fim de aumentar a solubilidade do  $CO_2$  no eletrólito e, conseqüentemente, aumentar o rendimento aos produtos da reação, parece ser uma alternativa interessante para aplicações práticas. Alguns avanços já estão sendo feitos nesta direção, porém ainda são necessários melhorias no design do reator e o desenvolvimento de um eletrodo que seja mais estável com o tempo de reação.

Alguns estudos fundamentais ainda se encontram em aberto. Mostramos que eteno e etanol foram os principais produtos  $C_{2+}$  obtidos da redução do  $CO_2$  sobre os eletrodos de Cu e  $Cu_xZn_y$ . Sabe-se que eles compartilham os mesmos intermediários da reação, se diferenciando apenas nas últimas etapas do mecanismo reacional. Entretanto, ainda não se estabeleceram muito bem quais as características no ambiente reacional e/ou as propriedades do eletrodo que possam guiar seletivamente a um desses compostos em detrimento ao outro. São estudos desafiadores, mas se encontrados os motivos que explicam como guiar a rota reacional para um destes compostos, resultados impactantes poderão ser reportados.

Por fim, buscando encontrar as similaridades e discrepâncias entre os sistemas eletroquímico e o não eletroquímico em fase gasosa, se faz necessário realizar experimentos sistemáticos que possam avaliar a produtividade a um determinado composto em condições reacionais mais similares possíveis. Nesta tese, pudemos mostrar algumas coincidências entre alguns resultados encontrados no sistema catalítico em fase gasosa na presença de água com aqueles que são reportados no sistema eletrocatalítico. Por exemplo, os nanocubos de Cu foram mais ativos na síntese de um composto  $C_2$  (especificamente o etanol) que o Cu precipitado (que não possui uma geometria definida) na catálise em fase gasosa. Nanocubos de Cu também foram mais ativos na síntese de compostos  $C_2$  em relação às esferas não regulares (com geometrias também não muito bem definidas) no sistema eletrocatalítico. Pudemos mostrar também que a adição dos cátions sobre o catalisador industrial de  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  no sistema em fase gasosa, em especial a adição do Cs, promove uma maior produtividade ao composto  $C_2$ . O mesmo é observado no sistema eletroquímico, onde a presença do cátions Cs no eletrólito promove uma maior formação de compostos  $C_2$  quando aplicado um eletrodo de Cu. Entretanto,

maiores estudos nessa direção são necessários para que mais informações possam ser obtidas e, ao final, sermos capazes de melhor entender as diferenças e semelhanças entre ambos os sistemas. Para entender o papel da água, por exemplo, seria necessário realizar a redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  em um eletrólito livre de água e ir adicionando gradualmente pequenas quantidades de água a fim de verificar se ela também é um componente importante na síntese dos compostos  $\text{C}_{2+}$  como foi observado no sistema catalítico em fase gasosa.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-HADA, Naif Mohammed et al. A Facile Thermal-Treatment Route to Synthesize ZnO Nanosheets and Effect of Calcination Temperature. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 9, n. 8, p. e103134, 2014. Disponível em: <<https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0103134>>
- BAGGER, Alexander et al. Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction: A Classification Problem. **ChemPhysChem**, [s. l.], v. 18, n. 22, p. 3266–3273, 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cphc.201700736>>
- BAIDYA, Tinku; BERA, Parthasarathi. Investigation of support effect on CO adsorption and CO + O<sub>2</sub> reaction over Ce<sub>1-x-y</sub>M<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> (M = Zr, Hf and Th) catalysts by in situ DRIFTS. **Catalysis, Structure & Reactivity**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 110–119, 2015. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/2055075815Y.0000000004>>
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications**. New York, NY: John Wiley & Sons, 2000.
- BI, Jiajie et al. Synthesis of monodisperse single-crystal Cu<sub>2</sub>O spheres and their application in generating structural colors. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 7, n. 15, p. 4551–4558, 2019. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TC00809H>>
- BIRDJA, Yuvraj Y. et al. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels. **Nature Energy**, [s. l.], v. 4, n. 9, p. 732–745, 2019. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/s41560-019-0450-y>>
- BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria Oliveira. Electrochemistry. Principles, methods and applications. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 39, n. 6, p. 853, 1994. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468694800359>>
- BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>>
- CAI, Fan et al. Electrochemical promotion of catalysis over Pd nanoparticles for CO<sub>2</sub> reduction. **Chemical Science**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 2569–2573, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6SC04966D>>

CAMARGO, Pedro Henrique Cury et al. **Metallic nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications**. [s.l.] : Springer US, 2015.

CAO, Yanyan et al. Room temperature additive-free synthesis of uniform Cu<sub>2</sub>O nanocubes with tunable size from 20 nm to 500 nm and photocatalytic property.

**Materials Letters**, [s. l.], v. 114, p. 88–91, 2014. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X13013463>>

CHANG, I. Chun et al. Large-scale synthesis of uniform Cu<sub>2</sub>O nanocubes with tunable sizes by in-situ nucleation. **CrystEngComm**, [s. l.], v. 15, n. 13, p. 2363, 2013.

Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ce26932a>>

CHEN, Jingyi et al. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. **Nano Today**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 81–95, 2009.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013208000030>>

CHEN, Ting et al. A Facile One-Pot Synthesis of Au/Cu<sub>2</sub>O Nanocomposites for Nonenzymatic Detection of Hydrogen Peroxide. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 252, 2015. Disponível em:

<<http://www.nanoscalereslett.com/content/10/1/252>>

CHEN, Yihong; LI, Christina W.; KANAN, Matthew W. Aqueous CO<sub>2</sub> Reduction at Very Low Overpotential on Oxide-Derived Au Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 134, n. 49, p. 19969–19972, 2012. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja309317u>>

CHRISTOPHE, J.; DONEUX, Th.; BUESS-HERMAN, C. Electroreduction of Carbon Dioxide on Copper-Based Electrodes: Activity of Copper Single Crystals and Copper–Gold Alloys. **Electrocatalysis**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 139–146, 2012. Disponível em:

<<http://link.springer.com/10.1007/s12678-012-0095-0>>

CIGADA, A.; CABRINI, M.; PEDEFERRI, P. Increasing of the corrosion resistance of the Ti6Al4V alloy by high thickness anodic oxidation. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 408–412, 1992. Disponível em:

<<http://link.springer.com/10.1007/BF00701236>>

CIMINO, Stefano; BOCCIA, Francesca; LISI, Luciana. Effect of alkali promoters (Li, Na, K) on the performance of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation

to methane. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [s. l.], v. 37, p. 195–203, 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212982019312089>>

DA SILVA, Alisson H. M. et al. Systematic investigation of the effect of oxygen mobility on CO oxidation over AgPt nanoshells supported on CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 52, n. 24, p. 13764–13778, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-017-1481-z>>

FENG, Yi et al. Laser-Prepared CuZn Alloy Catalyst for Selective Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Ethylene. **Langmuir**, [s. l.], v. 34, n. 45, p. 13544–13549, 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.8b02837>>

FISHER, I. A.; WOO, H. C.; BELL, A. T. Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO<sub>2</sub> for methanol synthesis from CO/H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 44, n. 1/2, p. 11–17, 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/A:1018916806816>>

FONSECA, Bruna Teixeira Da. **Catalisadores**. 2016. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/catalisadores/>>. Acesso em: 3 jan. 2020.

GENG, Zhigang et al. Oxygen Vacancies in ZnO Nanosheets Enhance CO<sub>2</sub> Electrochemical Reduction to CO. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 57, n. 21, p. 6054–6059, 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201711255>>

GEORGEKUTTY, Reenamole; SEERY, Michael K.; PILLAI, Suresh C. A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 112, n. 35, p. 13563–13570, 2008. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp802729a>>

GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 365–384, 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs200055d>>

GUO, Hai Jun et al. Study of Cu-Fe-Co-M/SiO<sub>2</sub> (M = Unpromoted, Li, Na, K and Cs) Catalysts for Mixed Alcohols Synthesis from CO Hydrogenation. **Advanced Materials Research**, [s. l.], v. 347–353, p. 3691–3694, 2011. Disponível em: <<https://www.scientific.net/AMR.347-353.3691>>

GUO, Li et al. A novel method of production of ethanol by carbon dioxide with steam. **Fuel**, [s. l.], v. 158, p. 843–847, 2015. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236115006006>>

GUPTA, Mayank; SMITH, Miranda L.; SPIVEY, James J. Heterogeneous Catalytic Conversion of Dry Syngas to Ethanol and Higher Alcohols on Cu-Based Catalysts. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 1, n. 6, p. 641–656, 2011. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs2001048>>

HADJIIVANOV, K.; KNÖZINGER, H. FTIR study of CO and NO adsorption and coadsorption on a Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst: Probing the oxidation state of copper. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 1132–1137, 2001. Disponível em:

<<http://xlink.rsc.org/?DOI=b009649k>>

HADJIIVANOV, Konstantin; VENKOV, Tzvetomir; KNÖZINGER, Helmut. FTIR Spectroscopic Study of CO Adsorption on Cu/SiO<sub>2</sub>: Formation of New Types of Copper Carbonyls. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 75, n. 1, p. 55–59, 2001. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1023/A:1016759123842>>

HAYNES, William M. **Handbook of Chemistry and Physics**. 93. ed. Bosa Roca, United States: Taylor & Francis Inc, 2012.

HE, Xinyi. CO<sub>2</sub> Hydrogenation for Ethanol Production: A Thermodynamic Analysis. **International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 145–152, 2017.

HORI, Y. et al. Adsorption of CO accompanied with simultaneous charge transfer on copper single crystal electrodes related with electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons. **Surface Science**, [s. l.], v. 335, p. 258–263, 1995. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0039602895004416>>

HORI, Y. et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 199, n. 1–2, p. 39–47, 2003. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116903000165>>

HORI, Y. Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes. In: **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York, NY: Springer New York, 2008. p. 89–189.

HORNÉS, Aitor et al. CO-TPR-DRIFTS-MS in situ study of CuO/Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> (x=0, 0.2 and 0.5) catalysts: Support effects on redox properties and CO oxidation catalysis. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 268, n. 2, p. 367–375, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951709003406>>

HU, Zhen-Ming; TAKAHASHI, Kunio; NAKATSUJI, Hiroshi. Mechanism of the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol on a Cu(100) surface: dipped adcluster model study. **Surface Science**, [s. l.], v. 442, n. 1, p. 90–106, 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602899009000>>

HUANG, Jianfeng et al. Structural Sensitivities in Bimetallic Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Revealed by Ag–Cu Nanodimers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 141, n. 6, p. 2490–2499, 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.8b12381>>

HUANG, Wei; YIN, Lihua; WANG, Changyou. Modified copper-cobalt-chromium oxide catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to mixed alcohols(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>). **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 36, n. 6–9, p. 589–592, 1995. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/019689049500074N>>

KIM, Dohyung et al. Copper nanoparticle ensembles for selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> products. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 114, n. 40, p. 10560–10565, 2017. Disponível em: <<http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1711493114>>

KIP, B. J.; HERMANS, E. G. F.; PRINS, R. Carbon monoxide hydrogenation over alkali-promoted Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and Rh/ThO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 141–152, 1987. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166983400824276>>

KITCHIN, J. R. et al. Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 93, n. 15, p. 156801, 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.156801>>

KONDRAT, Simon A. et al. Stable amorphous georgeite as a precursor to a high-activity catalyst. **Nature**, [s. l.], v. 531, n. 7592, p. 83–87, 2016. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/nature16935>>

KUHL, Kendra P. et al. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. **Energy & Environmental Science**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 7050, 2012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ee21234j>>

KULD, S. et al. Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. **Science**, [s. l.], v. 352, n. 6288, p. 969–974, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aaf0718>>

KULD, Sebastian et al. Quantification of Zinc Atoms in a Surface Alloy on Copper in an Industrial-Type Methanol Synthesis Catalyst. **Angewandte Chemie**, [s. l.], v. 126, n. 23, p. 6051–6055, 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ange.201311073>>

LEE, Chang Hoon; KANAN, Matthew W. Controlling H<sup>+</sup> vs CO<sub>2</sub> Reduction Selectivity on Pb Electrodes. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 465–469, 2015. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs5017672>>

LI, Can et al. Adsorption of carbon monoxide and carbon dioxide on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. Part 2.—Formation of formate species on partially reduced CeO<sub>2</sub> at room temperature. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, [s. l.], v. 85, n. 6, p. 1451, 1989. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=f19898501451>>

LI, Christina W.; CISTON, Jim; KANAN, Matthew W. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. **Nature**, [s. l.], v. 508, n. 7497, p. 504–507, 2014. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/nature13249>>

LI, Christina W.; KANAN, Matthew W. CO<sub>2</sub> Reduction at Low Overpotential on Cu Electrodes Resulting from the Reduction of Thick Cu<sub>2</sub>O Films. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 134, n. 17, p. 7231–7234, 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja3010978>>

LI, Shanggui et al. Effect of Iron Promoter on Structure and Performance of K/Cu–Zn Catalyst for Higher Alcohols Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 143, n. 4, p. 345–355, 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-013-0977-7>>

LI, Xiao-Li et al. Insight into the Correlation between Cu Species Evolution and

- Ethanol Selectivity in the Direct Ethanol Synthesis from CO Hydrogenation. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 1123–1130, 2019. a. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.201801888>>
- LI, Xiaoli et al. The Support Effects on the Direct Conversion of Syngas to Higher Alcohol Synthesis over Copper-Based Catalysts. **Catalysts**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 199, 2019. b. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4344/9/2/199>>
- LIANG, Shuyu et al. Electrolytic cell design for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [s. l.], 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212982019308261>>
- LOIUDICE, Anna et al. Tailoring Copper Nanocrystals towards C<sub>2</sub> Products in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 55, n. 19, p. 5789–5792, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201601582>>
- LUM, Yanwei et al. Optimizing C–C Coupling on Oxide-Derived Copper Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 121, n. 26, p. 14191–14203, 2017. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b03673>>
- MA, Ming et al. Selective and Efficient Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide on Oxide-Derived Nanostructured Silver Electrocatalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 55, n. 33, p. 9748–9752, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201604654>>
- MARTIN, Oliver et al. Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO<sub>2</sub> Hydrogenation. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 55, n. 21, p. 6261–6265, 2016. a. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201600943>>
- MARTIN, Oliver et al. Operando Synchrotron X-ray Powder Diffraction and Modulated-Excitation Infrared Spectroscopy Elucidate the CO<sub>2</sub> Promotion on a Commercial Methanol Synthesis Catalyst. **Angewandte Chemie**, [s. l.], v. 128, n. 37, p. 11197–11202, 2016. b. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ange.201603204>>
- MIRZAEI, Ali Akbar; VAHID, Samaneh; TORSHIZI, Hasan Oliaei. Effect of support and promoter on the catalytic performance and structural properties of the Fe–Co–Ni

catalysts for CO hydrogenation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 15, p. 106–117, 2013. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1875510013000863>>

MORALES-GUIO, Carlos G. et al. Improved CO<sub>2</sub> reduction activity towards C<sub>2</sub>+ alcohols on a tandem gold on copper Electrocatalyst. **Nature Catalysis**, [s. l.], v. 1, n. 10, p. 764–771, 2018. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/s41929-018-0139-9>>

MUNIR, Shamsa; VARZEGHANI, Amir Rahimi; KAYA, Sarp. Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to produce higher alcohols. **Sustainable Energy & Fuels**, [s. l.], v. 2, n. 11, p. 2532–2541, 2018. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8SE00258D>>

MURATA, Akira; HORI, Yoshio. Product Selectivity Affected by Cationic Species in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> and CO at a Cu Electrode. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [s. l.], v. 64, n. 1, p. 123–127, 1991. Disponível em: <<http://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/bcsj.64.123>>

NAKAMURA, J.; CHOI, Y.; FUJITANI, T. On the Issue of the Active Site and the Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 22, n. 3, p. 277–285, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1023588322846>>

NETO, B. Barros; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4 th ed. [s.l.] : bookman, 2010.

NIE, Xiaowa et al. Mechanistic Understanding of Alloy Effect and Water Promotion for Pd-Cu Bimetallic Catalysts in CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. **ACS Catalysis**, [s. l.], p. 4873–4892, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04150>>

NITOPI, Stephanie et al. Progress and Perspectives of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 119, n. 12, p. 7610–7672, 2019. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00705>>

NOAA. **Global Analysis - Annual 2019**. 2019. Disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>>. Acesso em: 20 maio. 2019.

NUNES, Cleiton A. et al. Chemoface: a novel free user-friendly interface for

chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 23, n. 11, p. 2003–2010, 2012. Disponível em:

<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-50532012001100007&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532012001100007&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>

P. SCHOUTEN, Klaas Jan; GALLEN, Elena Pérez; KOPER, Marc T. M. The electrochemical characterization of copper single-crystal electrodes in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 699, p. 6–9, 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665713001483>>

PALOMINO, Robert M. et al. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on ZnO/Cu(100) and ZnO/Cu(111) Catalysts: Role of Copper Structure and Metal–Oxide Interface in Methanol Synthesis. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 122, n. 2, p. 794–800, 2018. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b06901>>

PANDER, James E. et al. Understanding the Heterogeneous Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide on Oxide-Derived Catalysts. **ChemElectroChem**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 219–237, 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/celec.201701100>>

PARK, Ji Chan et al. Gram-Scale Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Nanocubes and Subsequent Oxidation to CuO Hollow Nanostructures for Lithium-Ion Battery Anode Materials. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 21, n. 7, p. 803–807, 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200800596>>

PEREGO, Carlo; VILLA, Pierluigi. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 34, n. 3–4, p. 281–305, 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586196000557>>

PÉREZ-GALLEN, Elena et al. Structure- and Potential-Dependent Cation Effects on CO Reduction at Copper Single-Crystal Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 139, n. 45, p. 16412–16419, 2017. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.7b10142>>

PHAM, Sherisse. **Toyota is pushing ahead with hydrogen-powered cars**. 2019. Disponível em: <<https://edition.cnn.com/2019/10/11/business/toyota-mirai-hydrogen-fuel-cell-car/index.html>>. Acesso em: 11 nov. 2019.

POROSOFF, Marc D.; YAN, Binhang; CHEN, Jingguang G. Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities.

**Energy & Environmental Science**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 62–73, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE02657A>>

RAFIEE, Ahmad et al. Trends in CO<sub>2</sub> conversion and utilization: A review from process systems perspective. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 5771–5794, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343718305189>>

REN, Dan et al. Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene and Ethanol on Copper(I) Oxide Catalysts. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 2814–2821, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs502128q>>

REN, Dan; ANG, Bridget Su-Hui; YEO, Boon Siang. Tuning the Selectivity of Carbon Dioxide Electroreduction toward Ethanol on Oxide-Derived Cu x Zn Catalysts. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 6, n. 12, p. 8239–8247, 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.6b02162>>

RESASCO, Joaquin et al. Promoter Effects of Alkali Metal Cations on the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 139, n. 32, p. 11277–11287, 2017. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.7b06765>>

RINGE, Stefan et al. Understanding cation effects in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. **Energy & Environmental Science**, [s. l.], v. 12, n. 10, p. 3001–3014, 2019. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C9EE01341E>>

ROBERTS, F. Sloan; KUHL, Kendra P.; NILSSON, Anders. High Selectivity for Ethylene from Carbon Dioxide Reduction over Copper Nanocube Electrocatalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 54, n. 17, p. 5179–5182, 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201412214>>

ROBERTS, F. Sloan; KUHL, Kendra P.; NILSSON, Anders. Electroreduction of Carbon Monoxide Over a Copper Nanocube Catalyst: Surface Structure and pH Dependence on Selectivity. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 1119–1124, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cctc.201501189>>

RODRIGUES, Thenner S. et al. Catalytic Properties of AgPt Nanoshells as a Function of Size: Larger Outer Diameters Lead to Improved Performances. **Langmuir**, [s. l.], v. 32, n. 36, p. 9371–9379, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01783>>

SAEIDI, Samrand; AMIN, Nor Aishah Saidina; RAHIMPOUR, Mohammad Reza. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products—A review and potential future developments. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [s. l.], v. 5, p. 66–81, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212982013000656>>

SCARANO, D. et al. FTIR study of the interaction of CO with pure and silica-supported copper(I) oxide. **Surface Science**, [s. l.], v. 411, n. 3, p. 272–285, 1998. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602898003318>>

SHI, Zhibiao et al. Effect of alkali metals on the performance of CoCu/TiO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to long-chain hydrocarbons. **Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 39, n. 8, p. 1294–1302, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872206718630864>>

SIMON, N. J.; DREXLER, E. S.; REED, R. P. **Properties of Copper and Copper Alloys at Cryogenic Temperatures**. 1992. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/MONO/nistmonograph177.pdf>>. Acesso em: 5 jan. 2020.

SINGH, Meenesh R. et al. Hydrolysis of Electrolyte Cations Enhances the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> over Ag and Cu. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 138, n. 39, p. 13006–13012, 2016. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.6b07612>>

SMART, Lesley E.; MOORE, Elaine A. **Solid state chemistry: an introduction**. [s.l.] : CRC press, 2012.

SUBRAMANIAN, Nachal D. et al. A DRIFTS study of CO adsorption and hydrogenation on Cu-based core–shell nanoparticles. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 621, 2012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cy00413e>>

SUN, Jie et al. Selective Synthesis of Methanol and Higher Alcohols over Cs/Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 54, n. 32, p. 7841–7851, 2015. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.5b01927>>

SUN, Jie et al. Promotional Effects of Cesium Promoter on Higher Alcohol Synthesis

from Syngas over Cesium-Promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 6, n. 9, p. 5771–5785, 2016. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.6b00935>>

SUN, Xitong; CAO, Xiaoming; HU, P. Theoretical insight into the selectivities of copper-catalyzing heterogeneous reduction of carbon dioxide. **Science China Chemistry**, [s. l.], v. 58, n. 4, p. 553–564, 2015. Disponível em:

<<http://link.springer.com/10.1007/s11426-015-5340-y>>

TAKAHASHI, Ichiro et al. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at copper single crystal Cu(S)-[n(111)×(111)] and Cu(S)-[n(110)×(100)] electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 533, n. 1–2, p. 135–143, 2002. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072802010811>>

TEO, Joong Jiat; CHANG, Yu; ZENG, Hua Chun. Fabrications of Hollow Nanocubes of Cu<sub>2</sub>O and Cu via Reductive Self-Assembly of CuO Nanocrystals. **Langmuir**, [s. l.], v. 22, n. 17, p. 7369–7377, 2006. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la060439q>>

THORSON, Michael R.; SIIL, Karl I.; KENIS, Paul J. A. Effect of Cations on the Electrochemical Conversion of CO<sub>2</sub> to CO. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 160, n. 1, p. F69–F74, 2013. Disponível em:

<<http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.052301jes>>

TIAN, Xinxin et al. About copper promotion in CH<sub>4</sub> formation from CO hydrogenation on Fe(100): A density functional theory study. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 530, p. 83–92, 2017. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X16305567>>

VERDAGUER-CASADEVALL, Arnau et al. Probing the Active Surface Sites for CO Reduction on Oxide-Derived Copper Electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 137, n. 31, p. 9808–9811, 2015. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b06227>>

WANG, Lingxiang et al. Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Ethanol over Cobalt Catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 57, n. 21, p. 6104–6108, 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201800729>>

WANG, Qichen et al. Defect engineering in earth-abundant electrocatalysts for CO<sub>2</sub>

and N<sub>2</sub> reduction. **Energy & Environmental Science**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 1730–1750, 2019. a. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8EE03781G>>

WANG, Wei et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 3703, 2011. a. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c1cs15008a>>

WANG, Wei et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 3703–3727, 2011. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15008A>>

WANG, Xianqin et al. In Situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction over Cu–CeO<sub>2</sub> Catalysts: Complex Interaction between Metallic Copper and Oxygen Vacancies of Ceria. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 110, n. 1, p. 428–434, 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp055467g>>

WANG, Ying et al. Efficient synthesis of ethanol by methanol homologation using CO<sub>2</sub> at lower temperature. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 589–596, 2019. b. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8GC03320J>>

WANG, Yu Hao et al. Structure–activity relationships of Cu–ZrO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol: interaction effects and reaction mechanism. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 14, p. 8709–8717, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA28305E>>

WANG, Zhipeng et al. Enhancing the Ethynylation Performance of CuO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalysts by Tuning Cu–Bi Interactions and Phase Structures. **Catalysts**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 35, 2019. c. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4344/9/1/35>>

XIAO, Kang et al. For Better Industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Methanol Synthesis Catalyst: A Compositional Study. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 147, n. 6, p. 1581–1591, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-017-2022-8>>

XIONG, Lu et al. Galvanic replacement-mediated synthesis of hollow Cu<sub>2</sub>O–Au nanocomposites and Au nanocages for catalytic and SERS applications. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 93, p. 76101–76106, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA13426A>>

XU, Di et al. Selective C<sub>2+</sub> Alcohol Synthesis from Direct CO<sub>2</sub> Hydrogenation over a

- Cs-Promoted Cu-Fe-Zn Catalyst. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 10, n. 9, p. 5250–5260, 2020. Disponible em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.0c01184>>
- YANG, Yixiong et al. Fundamental studies of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(0001). **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 12, n. 33, p. 9909, 2010. Disponible em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c001484b>>
- YAO, Ke Xin et al. Synthesis, Self-Assembly, Disassembly, and Reassembly of Two Types of Cu<sub>2</sub>O Nanocrystals Unifaceted with {001} or {110} Planes. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 132, n. 17, p. 6131–6144, 2010. Disponible em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja100151f>>
- YE, Run-Ping et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. **Nature Communications**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 5698, 2019. Disponible em: <<http://www.nature.com/articles/s41467-019-13638-9>>
- ZHANG, Wenjun et al. Progress and Perspective of Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. **Advanced Science**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1700275, 2018. Disponible em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/advs.201700275>>
- ZHAO, Binran et al. Highly selective conversion of CO<sub>2</sub> into ethanol on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with the assistance of plasma. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [s. l.], v. 24, p. 34–39, 2018. Disponible em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212982017304535>>
- ZHOU, Yansong et al. Dopant-induced electron localization drives CO<sub>2</sub> reduction to C<sub>2</sub> hydrocarbons. **Nature Chemistry**, [s. l.], v. 10, n. 9, p. 974–980, 2018. Disponible em: <<http://www.nature.com/articles/s41557-018-0092-x>>
- ZHUANG, Tao-Tao et al. Steering post-C–C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols. **Nature Catalysis**, [s. l.], v. 1, n. 6, p. 421–428, 2018. a. Disponible em: <<http://www.nature.com/articles/s41929-018-0084-7>>
- ZHUANG, Tao-Tao et al. Copper nanocavities confine intermediates for efficient electrosynthesis of C<sub>3</sub> alcohol fuels from carbon monoxide. **Nature Catalysis**, [s. l.], 2018. b. Disponible em: <<http://www.nature.com/articles/s41929-018-0168-4>>

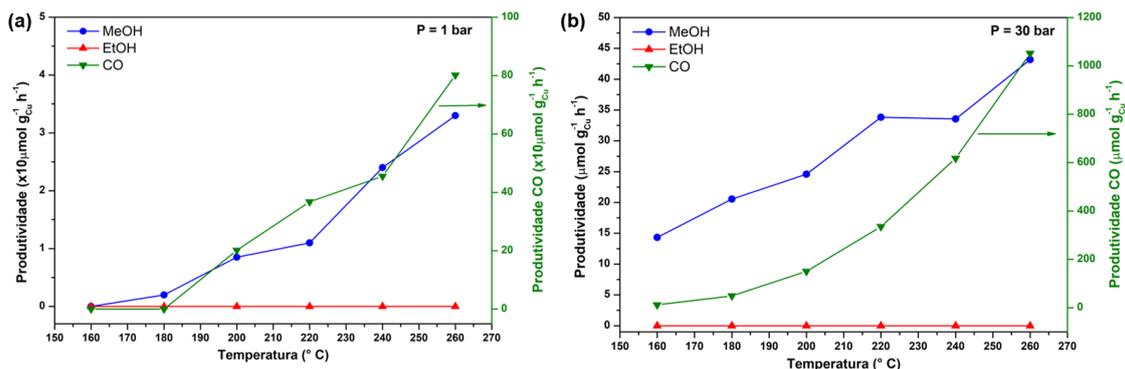
ZUO, Zhi-Jun et al. The effect of CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst structure on the ethanol synthesis from syngas. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 34, p. 69–72, 2013.

Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736713000198>>

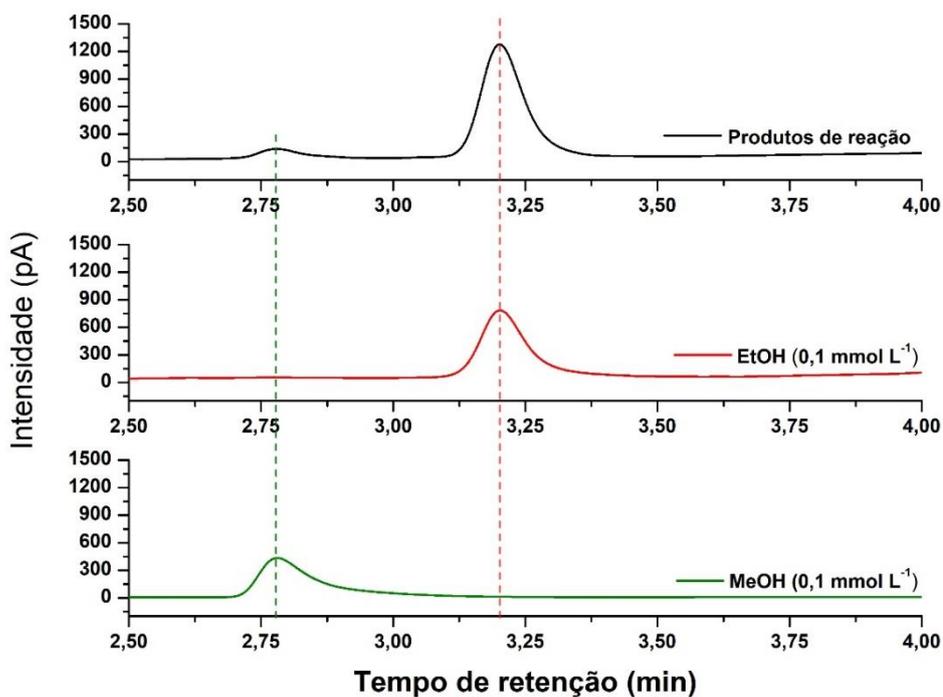
## ANEXOS

### Figuras suplementares

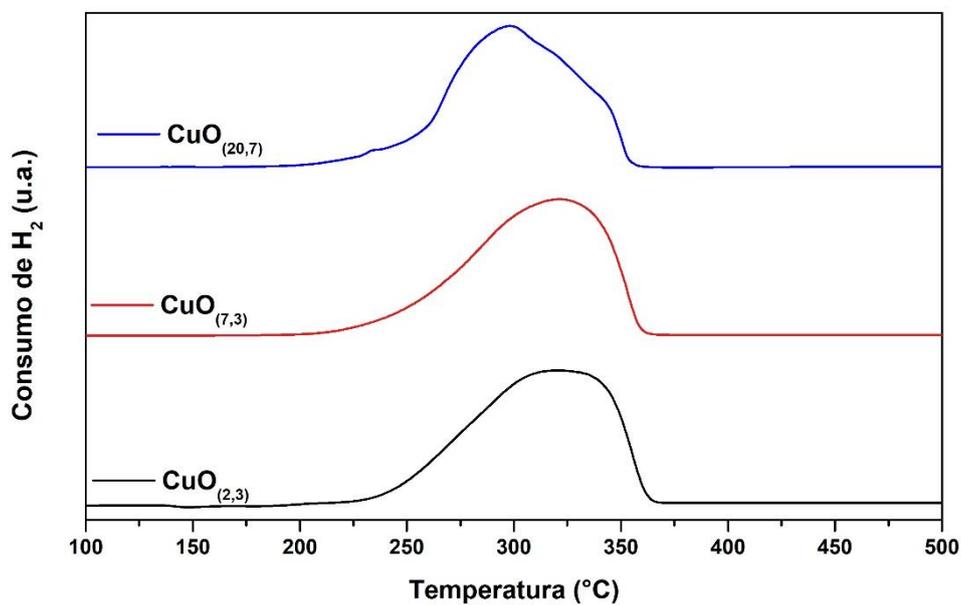
**Figura A1.** Hidrogenação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> sobre Cu à (a) 1 bar e (b) 30 bar. Condições de reação: CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/1.



**Figura A2.** Cromatograma típico obtido pelo detector FID dos produtos líquidos coletados da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água (curva em preto) aplicando Cu como catalisador. Cromatogramas de padrão de etanol 0,1 mmol L<sup>-1</sup> (curva em vermelho) e de padrão de metanol 0,1 mmol L<sup>-1</sup> (curva em verde) foram adicionados para comparação. Cromatógrafo: Shimadzu GC 2014; coluna cromatográfica: Stabilwax; injeção de 1 μL.



**Figura A3.** Termogramas de redução à temperatura programada com H<sub>2</sub> para CuO<sub>(2,3)</sub> (curva em preto), CuO<sub>(7,3)</sub> (curva em vermelho) e CuO<sub>(20,7)</sub> (curva em azul).



**Figura A4.** Difratogramas de raio X para CuO<sub>(2,3)</sub> (curva em preto), CuO<sub>(7,3)</sub> (curva em vermelho) e CuO<sub>(20,7)</sub> (curva em azul). CuO padrão (PDF 48-1548) (curva em verde) foi adicionado à figura para comparação.

